

**Über die Reaktion
von Silicium und Calciumdisilicid
mit Chlorwasserstoff**

Jochen von Bonin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0099

"Über die Reaktion von Silicium und Calciumdisilicid
mit Chlorwasserstoff"

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Jochen von Bonin

aus

Neustettin/Pommern

Oktober 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. -Ing. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **11. 7. DEZ. 1958**

Meiner lieben Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1957 bis zum August 1958 im Anorganisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität zu München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. - Ing. E. Wiberg verdanke ich das interessante Thema der Arbeit. Ich darf ferner danken für die wertvollen Ratschläge und die vielen eingehenden Diskussionen, sowie für die großzügige Bereitstellung der erforderlichen experimentellen Mittel.

Zugleich gilt meinem hochverehrten Lehrer aufrichtiger Dank für die stets gewährte großzügige Unterstützung, die mir in seinem Institut zuteil wurde.

Herrn Dr. - Ing. O. Stecher möchte ich aufrichtig danken für die Anleitung zur experimentellen Bewältigung des gestellten Themas, für Anregungen und wertvolle Diskussionen.

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>Ziel der Arbeit</u>	1
<u>A. Über den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Silicium mit Chlor-</u> <u>wasserstoff</u>	3
<u>I. Theoretischer Teil und Beschreibung der Ergebnisse</u>	3
<u>1. Verhalten von gewöhnlichem 3-D-Silicium gegenüber HCl</u> ..	3
<u>α. Über die unkatalysierte Reaktion von Si mit HCl</u>	3
a) Vorbemerkung zur Literatur	3
b) Über das Auftreten von SiCl_2 -Molekülen	4
c) Reaktionen der SiCl_2 -Moleküle	5
d) Über die Synthese von HSiCl_3	7
e) Über das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis bei der Umsetzung von Si mit HCl	9
<u>β. Über die katalysierte Reaktion von Si mit HCl</u>	10
a) Katalysierung der Reaktion	10
b) Umsetzung von Si mit HCl bei Zusatz von CaCl_2 ...	10
c) Umsetzung von HCl mit Si in blossem Kontakt mit Cu	11
d) Umsetzung von HCl mit Si „in Bindung“ mit Cu	12
aa) Über das Auftreten von H_2SiCl_2 , H_3SiCl und SiH_4	12
bb) Über die Rolle des „Si/Cu-Kombinats“	13
cc) Zur Herstellung der „Si/Cu-Kombinate“	14
dd) Über die mögliche Rolle etwaiger Verunreinigun- gen auf den Gang der Reaktion von Si mit HCl ..	14
ee) Zur Herstellung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemischen.	15
e) Zur Darstellung von Si_2Cl_6 (Si-Si-Synthesen mit SiCl_2)	15
<u>2. Verhalten von laminarem 2-D-Silicium gegenüber HCl</u>	16
a) Vorbemerkung	16
b) Über die Herstellung der „Si/Cu-Kombinate“	16
c) Verhalten von Si/Cu-Kombinaten gegenüber HCl bei Zusatz von CaCl_2	17
d) Zur Herstellung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemischen	19
<u>3. Verhalten von laminarem 2-D-Silicium gegenüber CH_3Cl</u> ..	21
a) Vorbemerkung zur Literatur	21
b) Über die Umsetzung von Si/Cu aus laminarem Si mit CH_3Cl	21
c) Über die Umsetzung von Si/Cu aus laminarem Si mit CH_3Cl und HCl als Beigas	22

II. Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche	23
1. Die Stockventilapparatur	23
2. Die Versuchsanordnung zur Umsetzung von Si mit HCl und CH_3Cl	25
3. Die Reaktionsrohre	26
4. Über die Zerlegung der angefallenen $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ - bzw. $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemische.	28
a) Die apparative Anordnung zur isothermen Destillation . . .	28
b) Die Durchführung der isothermen Destillation	28
c) Die Befreiung der Chlorsilan-Gemische von HCl	30
5. Über die Zerlegung von Gemischen höherer Chlorsilane	30
6. Zur Destillation grösserer Mengen Chlorsilane	31
7. Über die Zerlegung von Methylchlorsilan-Gemischen	31
8. Beschreibung der Versuche	33
<u>Versuch 1:</u> Anlagerung von SiCl_4 an SiCl_3 (Darstellung von Si_2Cl_6)	33
<u>Versuch 2:</u> Anlagerung von HSiCl_3 an SiCl_2	35
<u>Versuch 3:</u> Darstellung von HSiCl_3	36
<u>Versuch 4:</u> Umsetzung von Si mit HCl und C_2H_6 (C_2H_6 als Moderierungsmittel)	38
<u>Versuch 5:</u> Umsetzung von Si mit HCl bei Zusatz von CaCl_2	38
<u>Versuch 6:</u> Umsetzung von Si mit HCl in blossem Kontakt mit Cu und CaCl_2	39
<u>Versuch 7:</u> Zur Frage der Dehalogenierung von HSiCl_3	40
<u>Versuch 8:</u> Herstellung von Si/Cu-Kombinaten	40
<u>Versuch 9:</u> Zur Herstellung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ - Gemischen	41
<u>Versuch 10:</u> Über die Herstellung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si	46
<u>Versuch 11:</u> Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit HCl bei Anwesenheit von CaCl_2	47
<u>Versuch 12:</u> Zur Herstellung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ - Gemischen aus laminarem Si	50
<u>Versuch 13:</u> Darstellung von Si_2Cl_6 aus laminarem Si . .	52
<u>Versuch 14:</u> Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit CH_3Cl	53

<u>Versuch 15:</u> Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit CH_3Cl und HCl	56
---	----

<u>B. Über eine Graphit-Modifikation des Siliciums</u>	58
--	----

<u>I. Theoretischer Teil und Beschreibung der Ergebnisse</u>	58
--	----

<u>1. Allgemeines</u>	58
-----------------------------	----

a. Über das Verhalten von Si und Si/Metall-Phasen gegenüber Säuren	58
---	----

b. Über das Verhalten von Si/Metall-Phasen gegenüber H_2O ..	58
--	----

c. Über die besonderen Verhaltensweisen von CaSi_2	59
---	----

<u>2. Darstellung eines „Si-Graphits“</u>	60
---	----

a. Über das Verhalten von CaSi_2 gegenüber gasförmigem HCl .	60
--	----

b. Über das Verhalten von CaSi_2 gegenüber HCl in flüssigen Reaktionsmedien	60
--	----

c. Über die Rolle des Reaktionsmediums	61
--	----

d. Zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OM})_4$	61
---	----

<u>3. Eigenschaften des „Si-Graphits“</u>	62
---	----

a. Stabilität gegenüber O_2	62
--	----

b. Stabilität gegenüber H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	62
--	----

c. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und O_2 ..	62
---	----

d. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und HCl ..	63
---	----

e. Stabilität gegenüber NH_3	64
---	----

f. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_4Cl und NH_3	64
--	----

g. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und O_2 ..	64
--	----

h. Verhalten bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und H_2O .	65
---	----

i. Befreiung des Si-Graphits von Reaktionsmedium und CaCl_2 .	65
--	----

k. Über die Farbigkeit der Anlagerungsprodukte des Si-Graphits	66
---	----

l. Eigenschaften und Verhalten des CaCl_2 -freien Si-Graphits .	67
--	----

<u>II. Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche</u>	69
--	----

1. Die Versuchsanordnung zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in flüssigen Reaktionsmedien	69
---	----

2. Die Hydrolyseapparatur	69
---------------------------------	----

3. Die Gassammelpumpe	70
-----------------------------	----

4. Beschreibung der Versuche	70
------------------------------------	----

<u>Versuch 1:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in DMF	70
---	----

<u>Versuch 2:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OEt})_4$.	72
---	----

<u>Versuch 3:</u>	Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	74
<u>Versuch 4:</u>	Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OMe})_4$.	74
<u>Versuch 5:</u>	Stabilität des Si-Graphits gegenüber O_2	75
<u>Versuch 6:</u>	Stabilität des Si-Graphits gegenüber H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	76
<u>Versuch 7:</u>	Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und O_2	78
<u>Versuch 8:</u>	Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von HCl und H_2O	79
<u>Versuch 9:</u>	Stabilität des Si-Graphits gegenüber NH_3 . . .	81
<u>Versuch 10:</u>	Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und NH_4Cl	82
<u>Versuch 11:</u>	Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und O_2	83
<u>Versuch 12:</u>	Verhalten des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und H_2O	84
<u>Versuch 13:</u>	Über die Isolierung des Si-Graphits	86
<u>Versuch 14:</u>	Das thermische Verhalten des Si-Graphits . .	86
<u>Versuch 15:</u>	Hydrolyse von CaCl_2 -freiem Si-Graphit	88
<u>Zusammenfassung</u>		89
<u>Literaturverzeichnis</u>		93
<u>Anhang:</u> Abbildungen		95

Ziel der Arbeit

Seit E. G. ROCHOW^{19) +)} 1945 durch seine Arbeiten über das Verhalten von Si gegenüber CH_3Cl bei Gegenwart von Cu eine brauchbare Synthese der Alkyl-chlorsilane $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ auffand, hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Ausbeuten an den technisch besonders wichtigen dialkylierten Chlorsilanen R_2SiCl_2 zu steigern.

E. G. ROCHOW nahm an, dass bei der Bildung der Chlorsilane das intermediäre Auftreten von CuCl und CuCH_3 den Primärschritt der Reaktion darstellt, worauf das Si vom CuCl chloriert wird und durch Zerfall des CuCH_3 CH_3 -Radikale an bereits chloriertes Si addiert werden⁺⁺⁾. CH_3Cl allein ohne Anwesenheit von Cu reagiert mit Si nicht.

Demgegenüber verhält sich das Si gegenüber HCl , dem Grundkörper der Alkylchloride RCl , anders. Neben SiCl_4 entsteht HSiCl_3 ; hier tritt also H in Bindung mit Si bereits ohne Anwesenheit von Cu auf. Dieser Unterschied in den Verhaltensweisen veranlasste uns, die Bildung von Chlorsilanen bei der Reaktion von Si mit HCl eingehend zu untersuchen. U. a. war die Frage des Mechanismus der Bildung von HSiCl_3 zu klären und die Bedingungen zu finden, unter denen H mit Si in Bindung geht.

Die HCl -Reaktion mit Si zogen wir somit als Modellreaktion für die Chlor-methylierung heran, da es erfolgversprechend erschien, auf diese Weise Auskunft über die Art der Cu-Katalyse zu erhalten, weil Si mit HCl bereits ohne Cu reagiert und damit durch systematisches Studium der Reaktion bei Anwesenheit von Cu die Rolle des Cu zu klären möglich schien.

Wir lernten dabei, dass wasserstoffreichere Chlorsilane nur dann gebildet werden, wenn das Si zuvor mit Cu auf hohe Temperaturen erhitzt wird, wie es bereits bei der Chlormethylierung hinreichend bekannt ist^{19,34)}. Bei gewöhnlichem Si erreichten wir diesen Cu-Effekt bei einer Temperungstemperatur von 1050°C .

Man sollte annehmen, dass besonders reaktionsfähiges Si diesen Effekt bereits bei sehr viel milderen Bedingungen zeigt. Dieser Gedanke der Erhöhung der Reaktionsfähigkeit von Si war Ausgangspunkt der Diplomarbeit¹⁾, in der es gelang, aus CaSi_2 mit HCl bei 200°C ein oberflächenreiches, blättchenförmiges Si

+) Diese Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.
++) Auch an die Zwischenbildung von RCuCl aus RCl und Cu in Analogie zur Bildung von Grignardverbindungen RMgX wäre bei der Übertragung von R und Cl auf Si zu denken.

(„laminares Silicium“, „2-D-Silicium“) freizusetzen. Da es in ausreichendem Masse zur Verfügung stand, wurde es nach Klärung der Verhältnisse bei gewöhnlichem Si in die „HCl-Reaktion“ eingesetzt.

Erst nach Klarstellung des Reaktionsmechanismus und der Umsetzungsbedingungen für die Reaktion von Si mit HCl erschien es sinnvoll, die analoge Reaktion mit CH_3Cl vorzunehmen. Sie wurde mit laminarem Si durchgeführt.

Da im Rahmen der Diplomarbeit¹⁾ ein eigentümliches Verhalten des CaSi_2 gegenüber HCl festgestellt worden war, nämlich, dass es sich gegenüber HCl wie eine intermetallische Verbindung verhält, aus der das Ca durch HCl herausgelöst werden kann, so dass elementares Si zurück bleibt, erschien es notwendig, diese Verhaltensweise näher zu untersuchen und die Versuchsbedingungen für das dabei entstehende laminare Si zu verbessern. So beschäftigt sich der 2. Teil der vorliegenden Arbeit mit der Umsetzung des CaSi_2 mit HCl in flüssigen Reaktionsmedien einerseits und dem Verhalten des bei dieser Reaktion gebildeten Umsetzungsprodukts andererseits.

Es sei vorweg genommen, dass diese Untersuchungen zu einer goldbraunen, graphitischen Modifikation des Si führten, die wir als „Silico-Graphit“ („Si-Graphit“) bezeichnen und die die Fähigkeit besitzt, H_2O zu siloxenähnlichen Produkten anzulagern. Dieses Ergebnis führte zu einer Klärung der Bildungsweise des Siloxens.

A. Über den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Silicium mit Chlorwasserstoff

I. Theoretischer Teil und Beschreibung der Ergebnisse

1.) Verhalten von gewöhnlichem 3-D-Silicium gegenüber HCl

α) Über die unkatalysierte Reaktion von Si mit HCl

a) Vorbemerkung zur Literatur

Im Jahre 1857 teilten H. BUFF u. F. WÖHLER³⁾ in den Annalen mit, dass sie bei der Behandlung von Si mit HCl auf eine Si-Verbindung gestossen seien, die neben Cl auch noch H im Molekül enthalte. Sie unternahmen die Reaktion, um eine dem SnCl_2 entsprechende Verbindung des Siliciums zu erhalten, da bis dahin nur die chlorreichste Verbindung des Siliciums bekannt war, das SiCl_4 .

C. FRIEDEL u. A. LADENBURG⁴⁾ ermittelten 10 Jahre später, 1867, die richtige Formel dieser aus Si und HCl entstandenen Verbindung: HSiCl_3 . Sie nannten sie in formaler Analogie zu der entsprechenden C-Verbindung „Silicium-chloroform“.

Die gleichzeitige Bindung von Cl und H an Si bei der Behandlung mit HCl ist am einfachsten als Anlagerung von HCl an Si zu verstehen. Und zwar liesse sich denken, dass das Silicichloroform bei der Einwirkung von HCl auf Si durch Anlagerung von HCl an das von H. BUFF und F. WÖHLER gesuchte „ SiCl_2 “ – „Siliciumchlorür“ – entstehe.

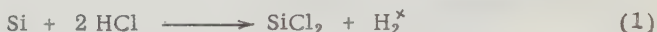
Das Verhalten des Si bei der Behandlung mit HCl blieb vorerst ohne Analogie. Erst Cl. WINKLER⁵⁾ fand bei seinen Arbeiten über das von ihm gefundene Germanium bei der Einwirkung von HCl auf Ge ein entsprechendes Germanium-chloroform HGeCl_3 .

L. M. DENNIS u. H. L. HUNTER⁶⁾ gelangten bei ihren Versuchen zu einem GeCl_2 , allerdings auf einem anderen Wege, indem sie Ge mit GeCl_4 in der Hitze behandelten. Dieses GeCl_2 besass die Fähigkeit, HCl anzulagern, wobei HGeCl_3 entstand. Es war also äusserst wahrscheinlich, dass auch die Bildung von HSiCl_3 bei der Umsetzung von Si mit HCl durch Anlagerung von HCl an ein intermediär gebildetes SiCl_2 zustande kam. Das Auftreten von SiCl_2 bei der Einwirkung von HCl auf Si konnte man schon deswegen annehmen, da H. SCHÄFER u. J. NICKEL⁷⁾ das Vorhandensein von freiem SiCl_2 als Gleichgewichtskomponente im System Si/ SiCl_4 bei Temperaturen oberhalb von 800°C nachweisen konnten.

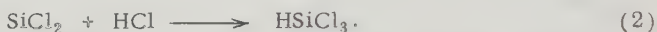
Es schien möglich, das intermediäre Auftreten von SiCl_2 -Molekülen nicht nur zu beweisen, sondern auch präparativ zu nutzen.

b) Über das Auftreten von SiCl_2 -Molekülen

Lässt man auf Silicium HCl einwirken, so reagiert es, wie oben schon festgestellt, in der Weise, wie sich SiCl_2 verhalten würde.
Das nach:



unter gleichzeitiger Bildung von angeregtem H_2 entstehende SiCl_2 besitzt grosses Anlagerungsvermögen. Es kann durch Hinzufügen geeigneter Reaktionspartner abgefangen werden. So ist die Bildung von HSiCl_3 selbst schon eine „Synthese mit SiCl_2 “^{+) :}



Auch andere Moleküle wie SiCl_4 und HSiCl_3 lassen sich, wie wir feststellen konnten, an SiCl_2 anlagern (vgl. Abschnitt c). Sind keine Additionspartner zugegen, so reagiert SiCl_2 in einer Disproportionierungsreaktion unter Bildung von Si und SiCl_4 (vgl. Abschnitt d), da SiCl_2 unter den Reaktionsbedingungen nicht ansammlbar ist. SiCl_2 -Moleküle sind bei den angewandten Temperaturen ($250-300^\circ \text{C}$) instabil.

H_2 wird von SiCl_2 nicht unter Bildung von H_2SiCl_2 angelagert (Versuch 3). Wenn bei der Umsetzung von Si mit HCl neben HSiCl_3 auch H_2SiCl_2 entstand, so geschah dies nur bei der katalysierten Reaktion, bei der Si mit Cu bei 1000°C getempert eingesetzt wurde. Si/Cu -Gemische verhalten sich gegenüber HCl anders als reines Si (vgl. Abschnitt β , d und e).

Die Bildung der SiCl_2 -Moleküle erfolgt in zwei Stufen: Zunächst müssen die Cl -Atome mit den Si -Atomen des Si -Gitters in Bindung gehen, sodann kann Ablösung von SiCl_2 -Bausteinen vom Gitter erfolgen. Das freie, elementare Silicium liegt in Form von nach aussen offenen Gittern vor. Infolge der Tetraederkonfiguration der Valenzrichtungen und der Scheu des Siliciums, Doppelbindungen einzugehen, kann die Valenzabsättigung von Si -Atomen in den Gittern nicht an allen Stellen zu vollkommen abgeschlossenen Verbänden führen. Vielmehr müssen an den Kanten und Flächen der Kristalle freie Valenzen vorliegen. Auch monokristallines Silicium ist nach aussen hin unabgesättigt, besitzt allerdings ein Minimum an freien Valenzen. Weniger vollkommen kristallisiertes Silicium, wie z. B. technisches Silicium, besitzt eine wesentlich grössere Anzahl freier Valenzen pro Mol.

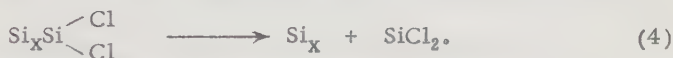
^{+) Über ein entsprechendes intermediäres Auftreten von CCl_2 bei der Eliminierung von H und Cl aus Chloroform vergleiche die Arbeiten von J. HINE u. Mitarbeiter⁴⁴⁾. Dortselbst Angaben über die vorangegangene Literatur.}

Wenn Si mit HCl in Reaktion tritt, so geht Cl an der Oberfläche des Si in Bindung:



Dieser Vorgang wird in der vorliegenden Arbeit mit „Cl-Besetzung“ bezeichnet. Es entsteht also ein Cl-besetztes Silicium, dessen Oberfläche mit Cl abgesättigt ist. Es handelt sich dabei zwar um abgeschlossene Moleküle, aber von undefinierbarer Molekulargrösse. Formal fallen derartige Verbindungen in die Klasse der „Subchloride“, deren Verhalten sie auch zeigen, indem sie mit steigender Temperatur zerfallen (K. HERTWIG u. E. WIBERG⁸⁾).

Ist einmal die Oberfläche vollständig mit Cl besetzt, so werden offenbar die der Si-Cl-Bindung benachbarten Si-Si-Bindungen geschwächt und bereits bei Temperaturen von 300°C gesprengt, wobei SiCl₂-Moleküle abgelöst werden.



Dadurch werden wiederum Oberflächenatome im Si-Gitter freigelegt, die erneut mit Cl besetzt werden können.

Der Abbau des Silicium-Gitters unter Bildung von SiCl₂-Molekülen geschieht bevorzugt von den Kanten her, da Kantenatome besonders leicht mit je 2 Cl-Atomen besetzt werden können.

Die Ablösung der SiCl₂-Bausteine ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, denn nur in dem Masse, wie sich der thermische Zerfall des „Oberflächenchlorids“ vollzieht, kann die entstehende Oberfläche erneut mit Cl besetzt werden.

c) Reaktionen der SiCl₂-Moleküle

Zunächst einmal wurde der Beweis für das intermediäre Auftreten von SiCl₂-Molekülen von uns dadurch geführt, dass wir versuchten, ausser HCl – vgl. Gl. 2 – andere Verbindungen, wie SiCl₄ und HSiCl₃, an SiCl₂ anzulagern. Bei der Einwirkung von HCl auf Silicium, dem in diesem Falle 10% Cu zugemischt waren, traten in dem Augenblick, in dem man das HCl-Gas vorher mit SiCl₄ sättigte, sofort dichte Nebel hinter der Si-Schicht auf, und die Wände des Reaktionsgefässes beschlugen sich mit Kondensat (Versuch 1). Das Kondensat verdichtete sich dabei derart, dass es herabzufließen begann. Im Kondensat konnte Si₂Cl₆ und darüber hinaus Si₃Cl₈ isoliert werden. Diese Verbindungen konnten nur gemäss den Gleichungen:



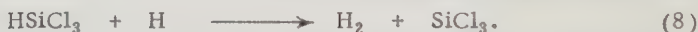
entstanden sein.

Zugleich konnte mit diesem Ergebnis auch bewiesen werden, dass sich SiCl_2 zwischen die Si-Cl-Bindung von Si-Chloriden einschieben lässt. Ferner gestattete dieses Ergebnis festzustellen, dass der Abbau von elementarem Silicium bei der Einwirkung von HCl und die dabei auftretenden Si_2 -Verbindungen nicht durch partiellen Abbau des Si-Gitters geschieht, wie es W. C. SCHUMB u. E. L. GAMBLE⁹⁾ angenommen hatten, sondern dass zunächst SiCl_2 gebildet wird und durch Aufbau Si_2 -, Si_3 - und höhere Verbindungen entstehen.

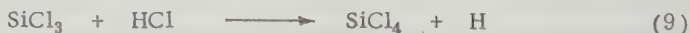
Es lag nahe, den Versuch auf HSiCl_3 zu übertragen. Wurde das HCl-Gas mit HSiCl_3 beladen und sodann mit Si zur Umsetzung gebracht, so konnte erwartungsgemäss HSi_2Cl_5 erhalten werden (Versuch 2):



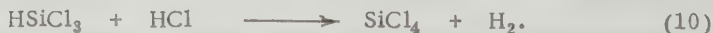
Daneben wurde aber auch überraschend viel Si_2Cl_6 gefunden. Dieses Si_2Cl_6 konnte wohl nur dadurch entstanden sein, dass HSiCl_3 beim Passieren der heissen Reaktionszone von dem bei der SiCl_2 -Bildung mitentstandenen, aktivierten Wasserstoff — hier als atomarer Wasserstoff symbolisiert — dehydriert worden war:



Die dabei intermediär entstandenen SiCl_3 -Moleküle dimerisierten sich dabei zu Si_2Cl_6 ($2 \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Si}_2\text{Cl}_6$) bzw. disproportionierten sich unter SiCl_4 -Bildung ($2 \text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiCl}_4 + \text{SiCl}_2$). Zugleich bot sich damit eine weitere Erklärung für das Auftreten von SiCl_4 neben HSiCl_3 bei der Reaktion von Si mit HCl. Einerseits ist anzunehmen, dass SiCl_4 durch die genannte Disproportionierung von SiCl_3 bzw. SiCl_2 (12) entsteht. Andererseits reagieren SiCl_3 -Moleküle gemäss:



unter Bildung neuen aktiven Wasserstoffs weiter, der seinerseits wieder dehydrierend wirken kann einer aus (8) und (9) hervorgehenden Gesamtgleichung:



Es konnte angenommen werden, dass sich auch H_2 an SiCl_2 anstelle von HCl, SiCl_4 und HSiCl_3 anlagern lässt. Gerne hätte man es möglich gemacht, auf

diesem Wege H_2SiCl_2 darzustellen:



Doch alle Versuche (Versuch 3) in dieser Richtung schlugen fehl. Schon das Nichtauftreten von H_2SiCl_2 bei der einfachen Reaktion zwischen Si und HCl war als Beweis zu werten, dass H_2 nicht an SiCl_2 angelagert werden kann. Auch eine Zumischung von H_2 zum einwirkenden HCl änderte nichts an dem negativen Ergebnis.

Die Bedingungen, unter denen bei der Einwirkung von HCl auf Si H_2SiCl_2 entsteht und darüber hinaus sogar H_3SiCl und SiH_4 , werden in Abschnitt β , d) beschrieben. Es handelt sich dabei nicht mehr um eine einfache Reaktion zwischen HCl und Si, sondern es wurde hier ein Si eingesetzt, das mit Cu in Bindung stand.

d) Über die Synthese von HSiCl_3

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Bildung von HSiCl_3 selbst schon eine „Synthese mit SiCl_2 “, vgl. Gl. (2):



Zunächst einmal muss Si unter Einwirkung von HCl SiCl_2 -Moleküle liefern. Sodann muss genügend HCl in der Reaktionszone vorhanden sein, um die SiCl_2 -Moleküle als HSiCl_3 abzufangen.

In Abschnitt b ist bereits festgestellt worden, dass die Ablösung der SiCl_2 -Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt bei der Bildung von SiCl_2 -Molekülen ist.

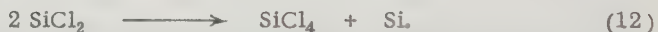
Die Geschwindigkeit der Ablösung nimmt mit steigender Temperatur rapide zu. Die Neubesetzung der so frei gelegten Kanten und Oberflächen mit Cl folgt der Ablösung unmittelbar, solange genügend HCl herangeführt wird. Die Ablösereaktion (4) verbraucht naturgemäss Wärme, während die sich anschliessende Besetzungsreaktion (3) Wärmeenergie liefert. Wenn die freiwerdende Wärmeenergie infolge raschen HCl-Nachschubs grösser wird als die verbrauchte Wärmemenge, beginnt die Temperatur am Si spontan zu steigen. Unter diesen Umständen kommt das Si schnell ins Glühen.

Man kann nun zwei Temperaturgebiete unterscheiden: Das Gebiet unterhalb und das Gebiet oberhalb dieser spontanen Temperatursteigerung. Unterhalb dieser Temperatur ist es möglich, HCl durch eine Schicht von zerkleinertem Si hindurchzuschicken, darüber nicht mehr. Das Si beginnt sich im letzteren Falle

an der dem HCl-Strom nächstgelegenen, genügend heissen Stelle weiter zu erhitzen. Infolge der schnellen Ablösung von SiCl_2 finden alle herankommenden HCl-Moleküle Reaktionsgelegenheit und Reaktionsbereitschaft an der Si-Oberfläche. Die Reaktion findet praktisch nur noch an einer Stelle oder in einer relativ schmalen Zone statt, weil alle HCl-Moleküle, die mit Si zusammentreffen, auch sofort reagieren können. In einem horizontal gelagerten Reaktionsrohr von 3 cm Durchmesser, welches auf 45 cm Länge mit technischem Si gefüllt war und in der Rohrmitte eine Temperatur von 450°C hatte, fand die Reaktion zwischen Si und HCl trotz H_2 -Zumischung (1:1) praktisch nur auf einer Strecke von 2 cm statt, welche ungefähr 12 cm nach dem Ofeninnern hin lag. Eine solche heisse Stelle hat für HCl die Wirkung einer unüberwindlichen Barriere, da es hier quantitativ verbraucht wird.

Da unter den Bedingungen der Si/HCl-Reaktion SiCl_2 -Moleküle nicht frei ansammelbar sind, hängt also ihr Schicksal zum grossen Teil von der Reaktionsführung ab.

Wenn HSiCl_3 mit möglichst guter Ausbeute dargestellt werden soll, so muss dafür Sorge getragen werden, dass entstehendes SiCl_2 noch genügend unverbrauchtes HCl vorfindet. Andernfalls entsteht bei HCl-Mangel unter Disproportionierung SiCl_4 gemäss:



Letzteres ist der Fall, wenn die Reaktionstemperatur in den Bereich oberhalb des soeben beschriebenen Auftretens der spontanen Temperatursteigerung fällt, das HCl also restlos zur SiCl_2 -Bildung verbraucht wird.

Mit dem Abspringen eines SiCl_2 -Moleküls werden 4 Valenzen frei, 2 am SiCl_2 selbst und je 1 an den beiden Si-Atomen, mit denen das SiCl_2 vorher in Bindung gestanden hatte. Es sind somit 3 HCl-Moleküle notwendig (2) (3), um alle fre werdenden Valenzen abzusättigen. Verstärkte HCl-Zufuhr führt aber andererseits zur spontanen Temperatursteigerung, die wiederum vermehrte Reaktionsbereitschaft am Si hervorruft, so dass es schliesslich nicht mehr möglich ist, die notwendige HCl-Konzentration für die HSiCl_3 -Bildung am Reaktionsort aufrecht zu erhalten.

Man muss daher bei einer Temperatur umsetzen, bei der das angewandte Si nicht zu schnell reagiert. Je reaktionsfähiger ein Si von vorneherein ist, bei umso tieferer Temperatur muss die Umsetzung vorgenommen werden. Wie festgestellt wurde, ist der Punkt der spontanen Temperatursteigerung für technisches Si bei 400°C gerade noch nicht erreicht (Versuch 3).

e) Über das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis bei der Umsetzung von Si mit HCl

Wenn man die autogene Temperatursteigerung vermeidet, ist es für das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis praktisch gleichgültig, bei welcher Temperatur gewöhnliches Si umgesetzt wird. Andererseits ist für eine möglichst gute Stundenausbeute an $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch eine möglichst hohe Reaktionstemperatur (natürlich unterhalb der Grenze der spontanen Temperatursteigerung) erforderlich. Um die Reaktionstemperatur zu halten, darf man nicht zu viel HCl an die heisseste Stelle bringen. In einem horizontalen Reaktionsrohr berührt der HCl-Strom im wesentlichen nur die oberste Lage der Beschickung (Überleitanordnung). Schon ein relativ schwacher HCl-Strom führt deshalb zu spontaner Reaktionssteigerung und zu schädlichen Reaktionswirbeln an einer Stelle. Wenn man das gleiche Rohr dagegen in vertikaler Anordnung (Durchleitanordnung) verwendet, muss der HCl-Strom alle Teilchen oder Stückchen der Si-Beschickung umströmen und trifft so auf mehr Si pro cm^2 Rohrquerschnitt, weshalb sich die Beschickung weniger stark erhitzt. Je weiter man das Rohr macht, umso mehr HCl wird man, ohne dass die Temperatur „durchgeht“, umsetzen können. Man muss also den Querschnitt des Reaktionsgefäßes der Durchsatzmenge anpassen. Dann werden selbst bei höheren Temperaturen (400°C) beste Ausbeuten an HSiCl_3 erzielt. Das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis ist also gar keine ausgesprochene Funktion der Temperatur, sofern man nicht zu viel HCl heranbringt.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Ansicht aller Autoren, die sich in der Zeit nach BUFF u. WÖHLER mit der HSiCl_3 -Bildung aus Si und HCl beschäftigt haben. Man war hier bestrebt, bei tiefen Temperaturen umzusetzen, um das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis zu verbessern.

Unsere Versuche ergaben (Versuch 3), dass das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis bei gegebenem eingesetztem Si praktisch nur von der Versuchsführung abhängig ist. Wenn bei der Umsetzung von Si mit HCl weniger als 90 Vol. % HSiCl_3 im flüssigen $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch vorhanden waren, so war der HCl-Strom im Hinblick auf die Reaktivität des Siliciums zu stark gewesen, so dass die kritische Grenze der spontanen Temperatursteigerung überschritten wurde. Bei einer Ausbeute von 90 Vol. % an HSiCl_3 im Reaktionsprodukt gingen die fehlenden 10 Vol. % auf die erwähnte Dehydrierungsreaktion nach Gl. (8) (Bildung von SiCl_4 und Si_2Cl_6) zurück. Diese Dehydrierungsreaktion, die durch den bei der Bildung von SiCl_4 -Molekülen mitentstandenen aktivierten Wasserstoff (3) hervorgerufen wurde, konnte durch Zumischung von Äthan oder SiCl_4 unterbunden werden. Eine zufällige Beobachtung lehrte, dass es möglich ist, die Energie des wegfliegenden Wasserstoffs mit Äthan abzubremesen und so seine dehydrierende Wirkung zum Verschwinden zu bringen. Als nämlich versucht wurde (Versuch 4), bei 350°C Äthan (R_2) an SiCl_2 unter Bildung von R_2SiCl_2 anzulagern, wurde praktisch kein SiCl_4 und parallel damit kein Si_2Cl_6 mehr neben HSiCl_3 gefunden.

Auch SiCl_4 zeigt die „moderierende Wirkung“. Wir erhielten bei 400°C , das ist praktisch oberhalb der Grenze der Si_2Cl_6 -Bildung (vgl. unten), ebenfalls praktisch reines HSiCl_3 (Versuch 4).

Sobald man unterhalb der Grenze der spontanen Temperatursteigerung umsetzt, HCl also auch in tiefere Schichten des vertikalen Reaktionsrohres gelangen kann, beobachtet man die Erscheinung des teilweisen „Weiterreagierens“: Sie besteht darin, dass fertige HSiCl_3 -Moleküle an SiCl_2 -Moleküle abgebenden Flächen vorbeistreichen und damit gemäss (7) zusammentreten. Man kann so zu Si_2 -, Si_3 - Chlorsilanen gelangen. Doch ist es natürlich bequemer, dem HCl schon fertige Si_1 -Chlorsilane zuzumischen. Auch durch Zumischen von etwas SiO_2 zum Si , d. h. durch Verdünnen des Si mit einem inerten Material kann man erreichen, dass HCl in tiefere Schichten gelangt und Weiterreagieren eintritt.

Das Weiterreagieren wird am einfachsten vermieden, indem man oberhalb von 360°C umsetzt, weil von da an die Neigung zur Bildung von Si_2 - und natürlich erst recht von Si_3 - -Chlorsilanen abnimmt.

β) Über die katalysierte Reaktion von Si mit HCl

a) Katalysierung der Reaktion

Wie bereits ausgeführt, erhöht sich die Reaktionsbereitschaft von Si sehr stark mit der Temperatur. Sie hängt natürlich auch sehr weitgehend von der Oberflächenentwicklung, d. h. von der Zahl der zugänglichen Si -Atome und damit von der Zahl der freien Valenzen pro Gewichtseinheit Si ab. Wie sich gezeigt hat, kann man durch Zusätze zum Si dessen Reaktionsbereitschaft sehr stark erhöhen. Wie aus einem Aufsatz von R. MÜLLER¹⁰⁾ entnommen und experimentell bestätigt werden konnte, genügt einfacher Kontakt von Si mit Cu . Auch Kontakt mit CaCl_2 setzt die Temperatur des brauchbaren Umsatzes um fast ebensoviel herunter wie der Kontakt mit Cu . Beide zusammen wirken stärker als eines von beiden allein. CaCl_2 kann wahrscheinlich durch Salze wie NaCl ersetzt werden, während über die Möglichkeit des Ersatzes von Cu durch andere Metalle keine Vermutung ausgesprochen werden kann. Die gemeinsame Anwendung von Cu in Kontakt mit Salzen dürfte ihre Grenze darin haben, dass auch Cu unter diesen Umständen leichter von HCl angegriffen wird.

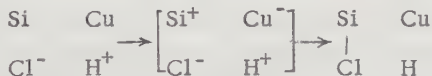
b) Umsetzung von Si mit HCl bei Zusatz von CaCl_2

Wie schon ausgesprochen wurde, erleichtert die Oberflächenbesetzung mit Cl den Abbau des Si -Gitters, d. h. das Auseinandergehen von Si - Si -Bindungen und damit die Ablösung von SiCl_2 -Molekülen. Das CaCl_2 im Kontakt mit dem reagierendem Si wirkt offensichtlich befördernd auf diesen Vorgang. Man kann sich denken, dass — um im Bild zu bleiben — die Bildung von „Lokalkomplexen“

— $\text{Si}_x\text{SiCl}_2 + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{Si}_x\text{SiCl}_4)\text{Ca}$ — die Belastung der Cl-besetzten Si-Atome steigert und auf diese Weise weniger Energie nötig ist, um ihre Si-Si-Bindungen zu lösen. Es handelt sich um eine ähnliche Erscheinung wie die, dass Mg erst auf Zusatz von NaCl mit H_2O reagiert, indem das NaCl die Ablösung der Mg-Atome aus dem Mg-Gitter erleichtert und so das Fortschreiten des Angriffs auf Mg ermöglicht. Es wurde gefunden, dass die Ausbeute an $\text{HSiCl}_3 + \text{SiCl}_4$ bei 300°C mit einem techn. Si unter sonst gleichen Bedingungen von 6 g/h auf 60 g/h, also auf das zehnfache stieg, nachdem das Si mit CaCl_2 (2 g CaCl_2 /100 g Si) bestäubt war (Versuch 5).

c) Umsetzung von HCl mit Si in blossen Kontakt mit Cu

Wenn H gemäss (1) durch Si freigesetzt wird, muss ein Elektron vom Si zum H^+ übergehen. In diesen Elektronenübergang vermag das Cu vermittelnd einzugreifen, weshalb Cu in blossen Kontakt mit Si die Besetzungsreaktion katalysiert. Cu katalysiert hiernach nicht die HSiCl_3 -Bildung, sondern den Angriff des HCl auf das Si, die Chlorierung des Si mit HCl. Das Si-Gitter gibt auf dem Wege über das Cu-Gitter leichter Elektronen an die H^+ -Ionen des HCl ab als auf direktem Wege:



Bringt man Si in blossen Kontakt mit Cu, so erniedrigt sich die Temperatur des ersten merklichen Umsatzes um wenigstens 100°C .

Wie festgestellt wurde, erleichtert Kontakt mit Cu auch die Reaktion von Al mit gasförmigem HCl; auch hier setzt die Reaktion eher ein, Cu erleichtert die H-Entwicklung⁺). Dass Cu zum Unterschied von CaCl_2 nicht die Ablösereaktion (4), sondern die Besetzungsreaktion (3) katalysiert, geht auch daraus hervor, dass man mit Si/ CaCl_2 keine HCl-Reaktion bekommt, wenn man nicht bei mindestens 250°C umsetzt, während man mit Si/ CaCl_2 /Cu schon bei tieferen Temperaturen (200°C) merklichen Umsatz beobachtet (Versuch 6). Dass Cu bei der

⁺ O. STECHER, unveröffentlichter Versuch:

Al-Gries wurde mit CuCl (Gew. Verhältnis 9:1) im N_2 -Strom bis zur Reaktion unter Bildung von AlCl_3 und einem Al/Cu-Paar auf 300°C erhitzt:

Bei anschliessender Umsetzung des Al/Cu mit HCl erfolgte bereits bei 150°C Reaktion unter Bildung von AlCl_3 . Unterbrach man die Umsetzung und schaltete nach dem Erkalten den HCl-Strom wieder ein, so setzte die Reaktion bereits bei 130°C ein. Die genannten Temperaturen liegen um 70°C bzw. 90°C unter den gewöhnlichen Reaktionstemperaturen, wenn man Al allein mit HCl zur Reaktion bringt.

Besetzungsreaktion die Freisetzung des H und nicht die Chlorierung von Si katalysiert, ergibt sich, wie festgestellt wurde, daraus, dass es auf die Chlorierung von Si mit Cl_2 ohne Einfluss ist⁴³⁾.

d) Umsetzung von HCl mit Si „in Bindung“ mit Cu

aa) Über das Auftreten von H_2SiCl_2 , H_3SiCl und SiH_4

Bei blossen Kontakt mit Cu erfolgt keine Besetzung des Si mit H. Denn es tritt auch jetzt wie bei Abwesenheit von Cu normalerweise kein H_2SiCl_2 auf. Ganz gelegentlich wurde es allerdings gefunden, aber nicht in reproduzierbarer Weise. Es ergab sich dabei, dass die Bildung von H_2SiCl_2 von der Beschaffenheit des Si/Cu-Paares abhängig war. Bis dahin hatten wir angenommen, dass G. H. WAGNER¹¹⁾ die Anlagerung von H_2 an SiCl_2 gelungen wäre; und zwar führte ein unzulängliches Referat in den Chem. Abstr. zu dieser irrigen Vorstellung. WAGNER verwandte den Wasserstoff jedoch nur als Verdünnungsmittel und machte nichts anderes, als dass er das PATNODESche Patent¹²⁾ der Umsetzung von getempertem Si/Cu mit RCl auf die Reaktion des Si mit HCl übertrug. So wie dort die Dialkylchlorosilane R_2SiCl_2 als Reaktionsprodukte hervortreten, wenn man Si/Cu-Mischungen anwendet, die einige Zeit bei 1000°C getempert worden sind, erhält man hier mit ebensolchen Si/Cu-Gemischen H_2SiCl_2 in merklicher Menge neben HSiCl_3 ; wirklich einwandfrei und sicher aber nur, wenn man, wie von uns gefunden wurde, reines oder gereinigtes Silicium zur Anwendung brachte.

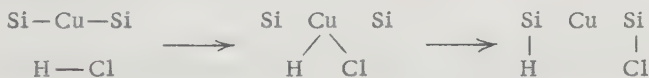
Es sind von uns bisher Ausbeuten von 20 Vol. % H_2SiCl_2 im Chlorsilan-Gemisch erzielt worden (Versuch 9). Es wurden auch bis zu 1.8% $\text{H}_3\text{SiCl} + \text{SiH}_4$, gefunden. Der Rest bestand aus nicht nennenswerten Mengen schwerer flüchtiger Produkte und HSiCl_3 . Das heisst, dass SiCl_4 praktisch nicht mit entstand.

Alle Autoren vor WAGNER^{13,14,15,16)}, die zum Zwecke der Darstellung von HSiCl_3 Si/Cu-Legierungen mit HCl umgesetzt haben, haben nicht nur kein H_2SiCl_2 beobachtet, sondern neben HSiCl_3 stets SiCl_4 erhalten. Das ist ebenso merkwürdig wie die Tatsache, dass keiner der Experimentatoren mit dem Cu-Gehalt unter einen Wert von 53 Gew. % (entsprechend etwa einer Zusammensetzung „ CuSi_2 “) ging. Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse wurden mit einem „Si/Cu-Kombinat“ mit dem bei der Methylchlorierung üblichen Gehalt an Si von 90 Gew. % erzielt, was formal einer Zusammensetzung „ CuSi_4 “ entspricht. So erscheint neben der Reinheit des Si die Zusammensetzung des „Si/Cu-Kombinats“ von grosser Bedeutung zu sein. Darüber hinaus spielt auch die Herstellung solcher Kombinate eine grosse Rolle. Es wird angenommen, dass bei der Temperung das Cu in das Si-Gitter eindringt, sich an das Si bindet und mit dem Si koordiniert. Cu(I) hat ja bekanntlich ein sehr grosses Koordinationsvermögen. Ein solcher Verband von Si- und Cu-Atomen wird von uns als „Si/Cu-Kombinat“ bezeichnet.

bb) Über die Rolle des „Si/Cu-Kombinats“

Si in Bindung mit Cu verhält sich anders als Si nur in Kontakt mit Cu oder als Si allein. Es tritt nämlich eine Besetzung des Si nicht nur mit Cl, sondern auch mit H ein. Das Si wird zum Akzeptor auch für H-Atome. Das HSiCl_3 bildet sich allerdings nach wie vor auf die schon beschriebene Weise gemäss (2), indem abspringende SiCl_2 -Moleküle mit HCl zusammentreten. Es können auch bei der Verwendung von Si/Cu-Kombinaten die Umsetzungen gemäss (5) (vgl. Versuch 11) und (7) durchgeführt werden. Ob HSiCl -Moleküle abspringen, konnte experimentell nicht entschieden werden. Das Auftreten von SiH_4 spricht dagegen; denn es müsste dann auch intermediär SiH_2 auftreten, und es wäre wohl verständlich, dass sich an SiH_2 HCl zum H_3SiCl anlagert, nicht aber H_2 zum SiH_4 , nachdem sich an SiCl_2 kein H_2 anlagert.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten von Si/Cu-Kombinaten und von Si/Cu-Mischungen gegenüber HCl erklärt sich so, dass die H-Atome des HCl, die sich bei der Chlorierung bilden (3), vom Cu nicht mehr wegfliegen. Es tritt dementsprechend keine Dehydrierung des HSiCl_3 nach (8) mehr ein, und die SiCl_4 -Bildung (9) bleibt damit aus. Die H-Atome des HCl wandern in diesem Falle vielmehr vom Cu an das Si unter Lösung der Si-Cu-Bindung und Bildung einer Si-H-Bindung:



Da die Ausbeute an H_2SiCl_2 mit der Dauer der Umsetzung etwas ansteigt, ist anzunehmen, dass das Cl mehr an die Kantenatome, das H mehr zu den Flächenatomen geht; denn durch die Ablösung von SiCl_2 -Molekülen oder bereits gebildetem H_2SiCl_2 entstehen weitere Kanten, die bevorzugt mit Cl besetzt werden.

Es handelt sich somit nicht um eine Hydrierung von schon fertigem HSiCl_3 sondern um eine Hydrierung von Si selbst, wie auch daraus hervorgeht, dass HSiCl_3 -Zumischung zum HCl die Ausbeute an H_2SiCl_2 nicht erhöht, sowie daraus, dass man HSiCl_3 unverändert über Si/Cu-Kombinate schicken kann. Es tritt, wenigstens bis 375°C , keine Dehalogenierung ein. Dehalogenierung von HSiCl_3 an Si/Cu-Kombinaten müsste zu Si_2 -Verbindungen wie $\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ führen. Ebenfalls konnte keine Disproportionierung von HSiCl_3 beobachtet werden. HSiCl_3 zersetzt sich bis zu dieser Temperatur nicht wie etwa CH_3Cl (Versuch 7). CH_3Cl erleidet bei Temperaturen von 375°C an Si/Cu-Kombinaten Zersetzung unter Bildung von C und SiCl_4 .

cc) Zur Herstellung der „Si/Cu-Kombinate“

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Beschaffenheit und damit die Herstellung der „Si/Cu-Kombinate“ von grosser Bedeutung für die Umsetzung mit HCl zur Gewinnung von H_2SiCl_2 . Es zeigte sich nämlich einmal, dass die Zusammensetzung der Si/Cu-Kombinate im Gewichtsverhältnis Si: Cu = 9: 1 die bisher höchsten Ausbeuten an H_2SiCl_2 lieferte, wie es G. H. WAGNER erläuterte⁽¹¹⁾. Zum anderen war es notwendig, das Si/Cu-Kombinat bei einer Temperatur von 1050°C eine Stunde lang zu tempern. Diese Temperatur führt erst zu der gewünschten „Formierung“ des Si-Gitters durch das Cu, d. h. Si geht in Bindung mit Cu, dringt in das Si-Gitter ein. Das Si/Cu-Kombinat kann auf zweierlei Weise hergestellt werden.

1. Technisches Si wird in der gewünschten Korngrösse mit Cu-Pulver im Gewichtsverhältnis 9: 1 gemischt und im H_2 -Strom auf 1050°C gebracht und 1 Stunde lang bei dieser Temperatur getempert.

2. Technisches Si wird mit der berechneten Menge CuCl gemischt und bis zum Einsetzen der Reaktion



auf 280°C erhitzt und dann weiter 1 Stunde lang auf 1050°C gebracht (Versuch 8).

dd) Über die mögliche Rolle etwaiger Verunreinigungen des Si auf den Gang der Reaktion von Si mit HCl

Fremde Beimengungen können eine Rolle bei der Besetzungsreaktion (3) oder bei der Ablösungsreaktion (4) spielen. Sie können auch das Si zum H-Akzeptor machen. Die im technischen Si enthaltenen Verunreinigungen von 2-3% bleiben in ihrer Wirksamkeit auf alle Fälle weit hinter der zurück, die Cu oder CaCl_2 ausüben, wenn sie im Kontakt mit Si stehen. Im Si etwa enthaltene Verunreinigungen liegen nicht im Si-Gitter eingebaut vor, sondern finden sich in den Korngrenzen angereichert, weil in das Kovalenzgitter des Si nur wenige Atomarten kovalent eintreten können. Darauf beruht die Reinigung nach N. P. TUCKER⁽¹⁷⁾. Eingestreute Verunreinigungen können weiterhin durch Zonenziehen in die Korngrenzen und damit schliesslich nach aussen gedrängt werden. Bis jetzt ist von uns als grundsätzlich wichtig festgestellt worden, dass Verunreinigungen im Si die „Formierung“ der Si/Cu-Kombinate behindern, so dass die Wirkung der Temperung rasch verschwindet. Technisches Si ist ungeeignet für die Darstellung von H_2SiCl_2 , gereinigt nach N. P. TUCKER⁽¹⁷⁾ kann es dagegen verwendet werden (Versuch 9).

ee) Zur Herstellung von H_2SiCl_2 / HSiCl_3 -Gemischen

Wie bereits mehrfach dargelegt, ist die H_2SiCl_2 -Gewinnung an die Herstellung geeigneter Si/Cu-Kombinate gebunden. Wir nehmen an, dass das Optimum in dieser Hinsicht noch nicht gefunden worden ist. Denn es wurden von uns bisher nur Si/Cu-Kombinate eingesetzt, die Si und Cu im Gewichtsverhältnis 9:1 enthielten. Die Umsetzung mit HCl wurde auch nur bei einer Temperatur von 250°C vorgenommen, da die Kombinate sehr reaktionsfähig sind und vermehrte HCl-Zufuhr augenblicklich Temperatursteigerung hervorrief, denn der Punkt der spontanen Temperatursteigerung liegt bei Si/Cu-Kombinaten bei etwa 250°C . Oberhalb dieser Temperatur ist ein „Durchgehen“ der Temperatur nicht zu verhindern. Die Folge davon ist eine Bildung von SiCl_4 gemäss (12) durch Disproportionierung von SiCl_2 -Molekülen (Versuch 9).

e) Zur Darstellung von Si_2Cl_6 (Si-Si-Synthesen mit SiCl_2)

Im Gegensatz zu den Bedingungen für die Darstellung von HSiCl_3 und H_2SiCl_2 ist es bei der Herstellung von Si_2 -Verbindungen von Vorteil, wenn bei nicht zu hoher Temperatur örtlich viel SiCl_2 entsteht und lokal HCl so vollständig wie möglich zur SiCl_2 -Bildung verbraucht wird, so dass das SiCl_2 nur mit den mit dem HCl herangebrachten anderen Reaktionspartnern, wie SiCl_4 , Si_2Cl_6 usw. zusammenzutreten Gelegenheit findet.

Es ist also von Vorteil, möglichst reaktionsfähiges Si zu verwenden und zur weiteren Erhöhung der Reaktionsfähigkeit noch CaCl_2 und Cu hinzuzufügen.

Si/ CaCl_2 -Gemische, dargestellt aus CaSi_2 und HCl nach den Angaben meiner Diplomarbeit ¹⁾ und vermischt mit Cu-Pulver, erfüllten alle Bedingungen. Wegen der in Gegenwart von Cu bei 300°C beginnenden Zersetzung der Si_2 -Verbindungen arbeitet man zweckmässig unterhalb dieser Temperatur. Mit dem „laminaren Silicium“ aus CaSi_2 kann man bereits bei 200°C und darunter umsetzen, wenn man mit CaCl_2 und Cu katalysiert (Versuch 13). Es kann auch gewöhnliches Si oder dieses mit CaCl_2 und Cu aktiviert eingesetzt werden, wenn man bei Temperaturen von 250 – 300°C arbeitet. Wird das Si mit NaCl oder SiO_2 stark verdünnt (z. B. 1:9), so begünstigt man die Bildung von $\text{Si}_2 \dots \text{Si}_n$ -Verbindungen. Man kann so mit HCl allein, ohne Beladung mit Si_1 -Verbindungen, beträchtliche Mengen an Si_2 -Verbindungen (bis 20%) neben HSiCl_3 und SiCl_4 erhalten (Versuch 1). Bei Beladen des HCl-Stromes mit SiCl_4 wurde eine Ausbeute an Si_2Cl_6 von 45 Vol. % ermittelt (Versuch 1), bezogen auf das flüssige Reaktionsprodukt.

2. Verhalten von laminarem 2-D-Silicium gegenüber HCl

a) Vorbemerkung

Das aus CaSi_2 bei der Behandlung mit HCl herstellbare laminare $\text{Si}^{1)}$ ist durch sein Verhalten vom gewöhnlichen Si deutlich zu unterscheiden.

Behandelt man laminares Si mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, so tritt augenblicklich unter H_2 -Entwicklung Oxydation ein. Gewöhnliches Si zeigt auch im feinstverteilten Zustand diese Reaktion nicht.

Dieses Verhalten lässt auf eine grosse Zahl freier Valenzen an der Oberfläche des laminaren Si schliessen. Nur diese allein sind verantwortlich für die unter H_2 -Entwicklung stattfindende Reaktion mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Auch mit CuCl reagiert laminares Si bereits bei einer um 100°C tieferen Temperatur als gewöhnliches Si.

Man konnte daher annehmen, dass dieses laminare Si in Reaktion mit HCl eine für Chlorsilan-Synthesen besonders geeignete SiCl_2 -Quelle darstelle, da es an Reaktionsfähigkeit bisher jedes andere Si-Material übertraf.

Es war weiter zu erwarten, dass sich die Reaktionsführung hinsichtlich der Temperaturbedingungen schwieriger gestalten würde, da die gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Si-Materials leicht zu Temperaturen führen konnte, die im Bereich der spontanen Temperatursteigerung lagen. Es war anzunehmen, dass dieser Punkt bei 250°C oder bereits darunter lag.

Hinsichtlich der Darstellung von H_2SiCl_2 war es von besonderem Interesse, dass sich laminares Si als grossoberflächiges Material besonders innig mit Cu zusammenbringen liess.

Im Abschnitt 1 β, d wurde gezeigt, dass es bei der Gewinnung von H_2SiCl_2 entscheidend darauf ankommt, die geeigneten Si/Cu-Kombinate herzustellen. Nur eine innige Verkupferung von gereinigtem technischen Si führte zu einer zusätzlichen H-Besetzung des Si-Gitters und damit zur Gewinnung von H_2SiCl_2 .

Ausserdem konnte in Abschnitt 1, β, d, bb gezeigt werden, dass die H_2SiCl_2 -Ausbeute mit der Zeit etwas anstieg, wobei anzunehmen war, dass das Cl mehr an die Kantenatome, das H mehr zu den Flächenatomen ging (vgl. Abschnitt 1, α, bb). Da im laminaren Si bereits von vornherein die Zahl der Flächen grösser ist, sollte die H_2SiCl_2 -Ausbeute von Beginn der Umsetzung an höher liegen.

b) Über die Herstellung der „Si/Cu-Kombinate“

Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, dass die Beschaffenheit der Si/Cu-Kombinate von entscheidender Bedeutung für die Darstellung der wasserstoffreicheren Chlorsilane ist.

Es war anzunehmen, dass die „Formierung“ des Gitters des laminaren Si durch Cu bereits bei niederen Temperaturen erreicht wird als bei gewöhnlichem Si, hervorgerufen durch die vorhandenen freien Valenzen.

Eine Beobachtung von H. KAUTSKY u. L. HAASE²⁾, dass ihr feinverteiltes Si bereits oberhalb einer Temperatur von 600°C sein Verhalten völlig änderte und die charakteristischen Eigenschaften des gewöhnlichen Si annahm, lehrte, zunächst einmal die „Temperung“ des laminaren Si mit Cu nicht oberhalb von 600°C vorzunehmen.

Bei gewöhnlichem Si hatte sich herausgestellt, dass die günstigste Zusammensetzung der Si/Cu-Kombinate einem Verhältnis Si: Cu = 9:1 entsprach. Dieses Verhältnis wurde daher auch bei der Herstellung der Kombinate des laminaren Si gewählt, da anzunehmen war, dass der Abbaumechanismus des laminaren Si unter der Einwirkung von HCl nach demselben Schema verläuft.

Die Si/Cu-Kombinate wurden auf zweierlei Weise hergestellt (Versuch 10):

1. Nach der Freisetzung des laminaren Si aus CaSi_2 im Drehrohrföfen¹⁾ wurde dem Material, in dem noch die gemäss der Reaktionsgleichung vorhandene stöchiometrische Menge an CaCl_2 enthalten war, die berechnete Menge CuCl zuge-mischt und vorsichtig bis zum Einsetzen der Reaktion (13) auf 180°C erhitzt. Dann wurde das Material 5 Stunden lang auf 360°C gebracht.
2. Mit DMF von CaCl_2 befreites laminares Si wurde mit der berechneten Menge CuCl gemischt und wiederum bis zum Einsetzen der Reaktion (13) im Reaktionsge-
säss vorsichtig auf 180°C erhitzt und anschliessend 4 Stunden lang bei 400°C im H_2 -Strom getempert.
3. Entsprechend wurden noch weitere Si/Cu-Kombinate hergestellt, die bei 580°C und 1000°C getempert waren.

c) Verhalten von „Si/Cu-Kombinaten“ gegenüber HCl bei Zusatz von CaCl_2

Wie unter Abschnitt 1, β , b beschrieben wurde, befördert CaCl_2 im Kontakt mit dem reagierenden Si die Ablösung der SiCl_2 -Moleküle vom Cl-besetzten Gitter des Si. Es wird auf diese Weise weniger Aktivierungsenergie benötigt, um die Si-Si-Bindungen zu lösen. So konnten die Ausbeuten an $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ bei der Einwirkung von HCl auf gewöhnliches Si bei 300°C in der Zeiteinheit auf das zehnfache gesteigert werden.

Setzt man nun ein Si/Cu-Kombinat des laminaren Si bei Anwesenheit von CaCl_2 (65%) mit HCl um, so springt bereits bei einer Temperatur zwischen 200°C und 220°C die Reaktion an und lässt sich sogar auf 166°C herabregeln, wie zu erwarten war. Der Bereich der spontanen Temperatursteigerung liegt, auch wie erwartet, bereits bei 250°C. Oberhalb dieser Temperatur ist auch durch starkes Herabsetzen des HCl-Stroms die Temperatur nicht mehr zu halten.

Man muss also bei Temperaturen unterhalb von 250°C umsetzen, wobei die Temperatur ausschliesslich eine Funktion der hinzutretenden HCl -Menge ist. Die Ausstemperatur (Temperatur des Topfofens) kann bis auf 150°C herabgesetzt werden, ohne dass die Innentemperatur innerhalb der Reaktionszone sinkt.

Verwendete man ein bei 360°C getempertes Si/Cu -Kombinat des laminaren Si bei Anwesenheit von 65% CaCl_2 zur Umsetzung mit HCl (Versuch 11), so konnte unter den soeben genannten Reaktionsbedingungen (240°C) praktisch kein H_2SiCl_2 nachgewiesen werden. Dagegen traten wesentliche Mengen an SiCl_4 (25 Vol. %) und Si_2Cl_6 (3 Vol. %) auf. Hauptprodukt war wie immer HSiCl_3 (68 Vol. %).

Dieses Ergebnis bestätigt, dass Anwesenheit von CaCl_2 die Ablösung von SiCl_2 -Molekülen vom Cl -besetzten Si -Gitter katalysiert und zwar bei dem laminaren Si in so starkem Masse, dass HCl weitgehend zur Chlorierung des Si verbraucht wird. Dadurch ist nicht mehr genügend HCl zur ausschliesslichen Bildung von HSiCl_3 durch Anlagerung von HCl an SiCl_2 gemäss (2) vorhanden, so dass die SiCl_2 -Moleküle gemäss (12) weitgehend zu SiCl_4 und Si disproportionieren.

Das grosse Angebot von SiCl_2 -Molekülen in der Reaktionszone und die durch Disproportionierung entstandenen SiCl_4 -Moleküle führen dann gemäß (5) auch zur Bildung von Si_2Cl_6 .

Die Tatsache, dass kein H_2SiCl_2 mit gebildet wurde, lässt darauf schliessen, dass die Herstellung des Si/Cu -Kombinats durch Temperung auf nur 360°C nicht ausreichte, um eine zusätzliche H -Besetzung des Si zu ermöglichen. Für diese nicht ausreichende Formierung des Si durch Cu spricht auch die ausserordentlich hohe Ausbeute an SiCl_4 .

Lässt man dagegen HCl auf ein bei 420°C getempertes Si/Cu -Kombinat unter Zusatz von 65% CaCl_2 einwirken, so kann man die Bildung weniger als 1 Vol. % H_2SiCl_2 beobachten (Versuch 11). Daneben entstehen wiederum wesentliche Mengen an SiCl_4 und Si_2Cl_6 und als Hauptprodukt HSiCl_3 .

Dieses Ergebnis bestätigt noch einmal eindeutig die katalytische Wirkung von CaCl_2 , die bei Anwendung von laminarem Si zu einem „Überangebot“ von SiCl_2 -Molekülen in der Reaktionszone führt, für die nicht mehr genügend HCl zur ausschliesslichen Bildung von HSiCl_3 herangeschafft werden kann; denn der HCl -Zufuhr ist durch den kleinen Bereich der „spontanen Temperatursteigerung“ von 240 - 250°C eine obere Grenze gesetzt. Die — allerdings noch geringe — Bildung von H_2SiCl_2 lässt auf eine gewisse — allerdings noch nicht ausreichende — Formierung des Si durch Cu schliessen. Kriterium für eine ausreichende Formierung wäre das völlige Verschwinden der Bildung von SiCl_4 , wenn man HCl auf ein Si/Cu -Kombinat einwirken lässt.

Lässt man während der Reaktion durch Drosselung der HCl-Zufuhr und durch starkes Herabsetzen der Aussentemperatur (Temperatur des Topfofens) die Innentemperatur sinken, so tritt die Bildung von SiCl_4 zu Gunsten der Bildung von Si_2Cl_6 zurück. Es konnte dabei bis zu 10 Vol. % Si_2Cl_6 und mehr gewonnen werden (Versuch 11).

Diese Tatsache lehrt, dass die Anlagerung von SiCl_4 an SiCl_2 -Moleküle unter Bildung von Si_2Cl_6 gemäss (5) von niederen Temperaturen begünstigt wird.

d) Zur Herstellung von H_2SiCl_2 / HSiCl_3 -Gemischen

In Abschnitt 1, β , d ist mehrfach dargelegt worden, dass die Herstellung von H_2SiCl_2 an die Gewinnung geeigneter Si/Cu-Kombinate gebunden ist. Man fand bei Anwendung von gewöhnlichem Si zur Darstellung von Si/Cu-Kombinaten ein Optimum an Ausbeute bei einer Zusammensetzung von Si: Cu = 9:1.

Dieses Verhältnis lag auch der Anwendung von laminarem Si zugrunde.

Die Herstellung der Si/Cu-Kombinate wurde bereits unter Abschnitt b beschrieben (Versuch 10). Lässt man auf ein solches, bei 400°C hergestelltes Si/Cu-Kombinat HCl einwirken (Versuch 12), so springt bereits bei einer Temperatur von 215°C die Reaktion an. Bei ca. 255°C beginnt der Bereich der spontanen Temperatursteigerung. Oberhalb dieser Temperatur ist die Reaktion durch Steuerung der HCl-Zufuhr kaum mehr zu beeinflussen, auch wenn die Aussentemperatur des Reaktionsgefässes auf etwa 150°C herabgesetzt wird.

Die Analyse des bei dieser Umsetzung im Temperaturbereich 230 - 255°C erhaltenen Chlorsilangemisches lieferte 15% H_2SiCl_2 und 9% SiCl_4 . Dieses Ergebnis zeigt einmal, dass bereits bei einer Temperung von 400°C das Si/Cu-Kombinat H_2SiCl_2 liefert, was bei Anwendung von gewöhnlichem Si unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Zum anderen lässt das Auftreten von SiCl_4 auf noch nicht ausreichende Formierung des Si durch Cu schliessen. In Abschnitt 1, β , d wurde gezeigt, dass bei gewöhnlichem Si, welches bei einer Temperatur von 1000°C mit Cu getempert worden ist, die Bildung von SiCl_4 vollständig verschwindet. Dieser Grad der Formierung des laminaren Si ist bei einer Temperung bei 400°C noch nicht erreicht.

Auch bei der Einwirkung von HCl auf ein bei 1000°C getempertes Si/Cu-Kombinat (Versuch 12) entstand verhältnismässig viel SiCl_4 (19 Vol. % , bezogen auf das flüssige Reaktionsprodukt), wobei die Ausbeute an H_2SiCl_2 (9 Vol. %) beträchtlich sank.

Dieses Ergebnis lässt darauf schliessen, dass die Formierung des laminaren Si durch Cu nicht gelungen ist und offenbar die Reaktionsfähigkeit des Si/Cu Kombi-nats durch Erhitzen auf eine Temperatur von 1000°C stark herabgesetzt wird.

H. KAUTSKY u. L. HAASE²⁾ zeigten, dass das von ihnen hergestellte feinverteilte Si, welches in wenigen Minuten quantitativ mit H_2O unter H_2 -Entwicklung und Bildung der SiO_2 -Stufe reagiert, nach Erhitzen auf 600°C diese Eigenschaft verliert. Es ist dabei anzunehmen, dass das feinverteilte Si unter diesen Bedingungen in gewöhnliches Si übergeht. Wenn man dieses Verhalten auch bei laminarem Si zugrunde legt, so ist bei der Temperung des Si auf 1000°C seine Struktur dahingehend verändert worden, dass es sich wie gewöhnliches Si verhält.

Auf Grund der Angaben von H. KAUTSKY u. L. HAASE²⁾ über das thermische Verhalten ihres feinverteilten Si, wurde ein Si/Cu-Kombinat bei einer Temperatur von 580°C hergestellt und mit HCl behandelt. Eine Bildung von SiCl_4 konnte nicht beobachtet werden. Das lässt darauf schließen, dass die Formierung des Si durch Cu bei der Temperung auf 580°C gelungen ist. Die Ausbeute an H_2SiCl_2 stieg jedoch wie im Falle des bei 400°C getemperten Si/Cu-Kombinats nicht über 15%, eine Ausbeute, die auch bei Anwendung von gewöhnlichem, gereinigtem Si bequem zu erreichen war, aber nur bei Temperung auf 1000°C .

Bei allen Versuchen wurden niemals Si_2 -Verbindungen gebildet. Diese Tatsache zeigt, dass bei der im Abschnitt c beschriebenen Umsetzung unter Zusatz von CaCl_2 , die wesentlichen Mengen an Si_2Cl_6 liefert, das CaCl_2 nicht nur die Ablösung der SiCl_2 -Moleküle befördert, sondern auch die Anlagerung von SiCl_4 an SiCl_2 katalysiert. Die Tatsache, dass bei keinem dieser Versuche die Ausbeute an H_2SiCl_2 über 15% stieg, mag im wesentlichen an dem hohen Gehalt an Beimengungen im laminaren Si liegen. In Abschnitt 1, β , d, dd wurde beschrieben, dass den Verunreinigungen im gewöhnlichen Si bei der Umsetzung mit HCl eine mögliche Rolle bei der Besetzungsreaktion oder bei der Ablösereaktion zukommt. Nur ein nach N. P. TUCKER¹⁷⁾ gereinigtes gewöhnliches Si lieferte überhaupt H_2SiCl_2 .

Im laminaren Si liegen aber Beimengungen von ca. 55% an gewöhnlichem Si, Eisensiliciden und CaSi_2 vor. Diese Beimengungen sind auf chemischem Wege vom laminaren Si nicht zu trennen und waren daher sowohl bei der Verkupferung des Materials, als auch bei der Umsetzung mit HCl zugegen. Es ist anzunehmen, dass diese Beimengungen verantwortlich sind für die nicht eingetretene Erhöhung der Ausbeute an H_2SiCl_2 .

Die Verkupferung des laminaren Si durch Temperung auf 580°C ist gelungen. Als Kriterium dafür kann das Nichtauftreten von SiCl_4 herangezogen werden, da, wie bereits unter Abschnitt 1, β , d, aa beschrieben, bei gelungener Verkupferung des gewöhnlichen Si bei der Umsetzung mit HCl keine SiCl_4 mehr gebildet wurde. Es entstand nur H_2SiCl_2 und HSiCl_3 und wenig H_3SiCl und SiH_4 .

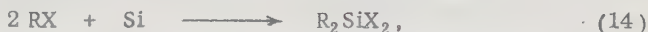
Als wesentlich neuer Effekt zeigte sich, dass bereits bei einer Temperung des Si/Cu-Kombinats bei 400°C (im Falle der Verwendung von gewöhnlichem Si: 1050°C) H-Besetzung des Si eintritt.

3. Verhalten von laminarem 2-D-Silicium gegenüber CH_3Cl

a) Vorbemerkung zurLiteratur

Im Gegensatz zu HCl reagiert CH_3Cl mit Si allein nicht unter Bildung der entsprechenden Methylchlorsilanen. Die bei dieser Umsetzung benötigten Temperaturen oberhalb von 350°C führen zur thermischen Zersetzung von CH_3Cl unter Bildung von C und HCl , so dass als Reaktionsprodukte nur HSiCl_3 und SiCl_4 erhalten werden. G. TRAMBOUZE³⁹⁾ legte in einer neuere Arbeit dieses Verhalten eindeutig fest.

Dagegen zeigte E. ROCHOW¹⁹⁾, dass elementares „metallisches“ Si mit Alkylchloriden nur dann zu Alkylchlorsilanen reagiert, wenn es vorher mit Cu zusammengebracht und erhitzt worden ist. Ein blosser Zusatz von Cu -Pulver reicht nicht aus zur Bildung von Alkylchlorsilanen. Formal lässt sich die Hauptreaktion in folgender Gleichung beschreiben:



wobei aber noch eine Reihe von Nebenreaktionen ablaufen, die zu höher oder tiefer chlorierten Verbindungen führen. Höchste Ausbeuten an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ erzielte ein im H_2 -Strom auf 1000°C erhitztes Gemisch von Si und Cu im Gewichtsverhältnis $9:1$ ³⁴⁾.

Über die Bedeutung und Rolle solcher Si/Cu -Kombinate wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit an der Modellreaktion mit HCl eingehende Studien gemacht (vgl. Abschnitt 1, β). Völlig analoges Verhalten zeigte auch das laminare Si (vgl. Abschnitt 2), wenn es mit Cu zu Si/Cu -Kombinaten verarbeitet und mit HCl umgesetzt wurde.

Es war zu erwarten, dass die Reaktion mit CH_3Cl in gleicher Weise von Cu katalysiert wird und damit abhängig ist von der Beschaffenheit der Si/Cu -Kombinate und der Versuchsführung. Da das nach Angaben der Diplomarbeit¹⁾ hergestellte laminare Si beträchtliche Beimengungen an gewöhnlichem Si , FeSi_2 und CaSi_2 enthielt, wurden keine optimalen Bedingungen zur Darstellung von Methylchlorsilanen erreicht.

b) Über die Umsetzung von Si/Cu aus laminarem Si mit CH_3Cl

Die zur Anwendung gelangten Si/Cu -Kombinate wurden wie unter Abschnitt 2, b beschrieben hergestellt, und zwar bei Temperaturen von 1000°C und 580°C .

Liess man auf ein bei 1000°C getempertes Si/Cu -Kombinat CH_3Cl einwirken (Versuch 14), so setzte die Reaktion bei 270°C ein. Da sie exotherm verläuft, stieg die Temperatur bis auf 330°C an, auch wenn die Heizung des Reaktions-

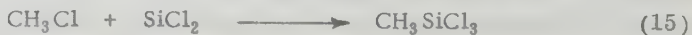
gefäßes heruntergeregelt wurde. Analog der Umsetzung mit HCl war festzustellen, dass die Reaktion, wenn sie einmal angesprungen ist, unabhängig von der Temperatur durch Steuerung der CH_3Cl -Zufuhr zu führen ist. Bei 300°C erreichte die Reaktionsgeschwindigkeit eine brauchbare Höhe, so dass innerhalb von einer Stunde 25-30 ml Kondensat aufgefangen werden konnten. Bei Verwendung von gewöhnlichem Si wurde in ähnlichen Temperaturbereichen gearbeitet: 300° bis 340°C . Die Analyse einer Probe, die bei einer Reaktionstemperatur von 290 bis 310°C abgefüllt wurde, ergab einen Gehalt von 46 Vol. % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. SiCl_4 liess sich nicht, bzw. nur in ganz untergeordneter Weise isolieren, ein Zeichen dafür, dass sowohl die Formierung des Si/Cu-Kombinats, als auch die Reaktionsführung ausreichend waren. Auch Si_2Cl_6 trat nicht auf. E. G. ROCHOW¹⁹⁾ gibt bei Anwendung von gewöhnlichem Si Ausbeuten von 40 Vol. % an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ an. F. SPERR³⁵⁾ ermittelte mit seinem reaktionsfähigen Si nur 25% $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, neben viel SiCl_4 , ein Hinweis dafür, dass die Beschaffenheit seines gesinterten Si/Cu-Gemisches nicht ausreichte, um optimale Besetzung des Si-Gitters mit CH_3 -Gruppen zu erreichen.

Ganz analog der Umsetzung mit HCl sank die Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ etwas zugunsten von SiCl_4 , wenn man die Reaktionstemperatur auf etwa 360°C erhöhte, wobei das Auftreten von SiCl_4 gemäss Gleichung (12) durch Disproportionierung von SiCl_2 erklärt werden kann, da bei so hoher Temperatur nicht genügend CH_3Cl herangeschafft werden konnte.

Setzte man mit einem bei 580°C getemperten Si/Cu-Kombinat um, so stieg die Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ auf 55 Vol. % an, wenn man eine Reaktionstemperatur von 310°C nicht überschritt. HSiCl_3 und SiCl_4 traten nicht auf, was auch zu erwarten war, dagegen aber $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ analog dem Auftreten von SiH_4 bei der entsprechenden Umsetzung mit HCl. Zwar ist eine Ausbeute von 55% bisher nach Angaben der Literatur (vgl. oben) unerreicht, jedoch ist uns bekannt, dass der technische Prozess der Chlormethylierung von Si mit 67proz. Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ geführt werden kann.

c) Über die Umsetzung von Si/Cu aus laminarem Si mit CH_3Cl und HCl als Beigaz

Bereits E. ROCHOW¹⁹⁾ untersuchte das Verhalten von Si gegenüber CH_3Cl bei Anwesenheit von HCl. Er benutzte Cu als Katalysator und erhielt dabei eine Ausbeuteverschiebung zugunsten von CH_3SiCl_3 . A. J. BARRY u. L. De PREE³⁶⁾ entwickelten auf Grund der gleichen Beobachtung ein Verfahren zur Herstellung von CH_3SiCl_3 . Sie zogen nicht den Schluss, dass die Anwesenheit von HCl zur Bildung von SiCl_2 nach Gl (1) führt und die Anlagerung von CH_3Cl an SiCl_2 gemäss



das Auftreten von CH_3SiCl_3 erklärt.

Nach den in Abschnitt 1, α , c beschriebenen Studien war dieses Verhalten zu erwarten und konnte auch bei Anwendung eines bei 580°C getemperten Si/Cu-Kombinats aus laminarem Si bestätigt werden (Versuch 15). Bei der durch HCl-Zugabe erfolgten zusätzlichen Bildung von SiCl_2 trat die HSiCl_3 - und CH_3SiCl_3 -Bildung durch Anlagerung von HCl bzw. CH_3Cl an SiCl_2 mit der CH_3 -Besetzung des Si-Gitters in erfolgreiche Konkurrenz und drängte die Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (27 Vol. %) zugunsten der Ausbeute an CH_3SiCl_3 (64 Vol. %) zurück. Die Reaktion erfolgte bereits bei einer Temperatur von 270°C mit ausreichender Geschwindigkeit.

Nach den bei der Umsetzung mit CH_3Cl allein und mit HCl als Beigas ermittelten Ergebnissen kann festgestellt werden, dass die Reaktionsmechanismen analog der Umsetzung mit HCl allein verlaufen. Die Bildung von CH_3SiCl_3 erfolgt durch Anlagerung von CH_3Cl an SiCl_2 gemäss Gl. (15), die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und der höher methylierten Produkte, dadurch, dass Cu in Bindung mit Si – vgl. Abschnitt 1, β , d, bb – CH_3 auf das Gitter des Si überträgt.

II. Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche

1. Die Stockventilapparatur

Die zur Handhabung und Analyse der im Rahmen dieser Arbeit angefallenen flüchtigen Verbindungen aufgebaute Stockapparatur (Abb. 8 a) bestand im wesentlichen aus 5 Gruppen, 1.) einem Pumpenteil, 2.) einem Fraktionierteil, 3.) einer Destillieranordnung (Abb. 8 b), 4.) einer Messgruppe und 5.) einem allgemeinen Teil, der zur Einführung und Entnahme von Substanzen und der Aufbewahrung von Flüssigkeiten und Gasen diente.

Die gesamte Apparatur wurde in „Lattenbauweise“ erstellt, d.h. die Stockventile wurden an in 6-7 cm Abstand eingekerbte Latten geschraubt und einheitlich in 30 cm Höhe von der Tischplatte befestigt. Sie wich damit von dem üblichen Schema ab³⁷⁾. Je nach den Platzverhältnissen können die Latten mit den Ventilen sowohl in Längs-, wie auch in Querrichtung zum Tisch angeordnet werden. Auch einen zweiten Vorteil bietet diese Bauweise: Man kann geschlossene Gruppen auf Latten montieren und sie je nach Bedarf und Notwendigkeit in die Apparatur einfügen oder andere Gruppierungen ersetzen bzw. auswechseln.

Der Pumpenteil der Apparatur wurde gesondert auf einen Eisenrahmen montiert, ebenfalls aus oben genannten Gründen. Er enthielt eine 3stufige Quecksilberdiffusionspumpe aus Duranglas, einen 10 l Vorvakuumkolben, eine Ausfrierfalle, gefüllt mit Silicagel, ebenfalls als Vorvakuum verwendbar, und eine Schutzfalle, um Substanzen, die versehentlich aus der Apparatur entweichen, nicht in die Pumpe gelangen zu lassen.

Der Fraktionierteil enthielt 4 U-Rohre als Ausfriergefäße, die so mit Stockventilen versehen waren, dass man die zu bewegende Substanz unter Umgehung eines jeden U-Rohres ungehindert unter Pumpen transportieren konnte. Dieser Teil war mittels Anschraubklammern auf Latten so montiert, dass die Ventile der Substanzleitung 15 cm hinter der Latte geklammert und die der Fraktionierleitung 15 cm vor ihr befestigt waren. Auf diese Weise war es nicht notwendig, die Ventile übereinander anzuordnen. Die Substanzleitung war an beiden Enden über Stockventile mit der Hochvakuumleitung verbunden, um gegebenenfalls unter Pumpen fraktionieren zu können. Der Fraktionierteil war räumlich in 2 Hälften getrennt, zwischen die die Destillieranordnung, über ein Stockventil mit der Substanzleitung verbunden, eingefügt war.

Die Destillieranordnung (Abb. 8 b) ist unter Abschnitt A, II, 4 a/b) erwähnt und beschrieben. Sie war gesondert und damit transportabel auf einen Rahmen montiert und bestand aus zwei 60 cm langen, mit Glaswendeln gefüllten Kolonnen mit Dephlegmatoren. Diese waren so angeordnet, dass man wechselseitig aus einer Kolonne in die andere über ein Entnahmeventil nach O. STECHER¹⁸⁾ destillieren konnte. Eingeführt wurde in die Kolonne über sogenannte Druckausgleichventile, d. h. Stockventile mit Filterplatte, über welche nach Herunterziehen des Quecksilbers Druckausgleich stattfinden konnte. Auf diese Weise war es nicht notwendig, bei Entnahme des Destillationsrückstandes diesen vor dem Transport einzufrieren, um den Dampfdruck wegzunehmen und so erst das Ventil öffnen zu können.

Zur Destillieranordnung gehörte eine Kompensationsanlage, die zur Steuerung der Entnahmeventile notwendig war (Abb. 8 c). Sie bestand aus 2 Gaskolben verschiedener Größe die über Hähne absperrbar waren. Ein U-Manometer zeigte die Füllung derselben an. Über ein System von 2 Hähnen konnte nach Bedarf Druck gegeben werden oder über eine Ausfrierfalle Druck entzogen werden. Ein Manometer von 10 mm Ø, mit der Kompensationsleitung verbunden, zeigte den jeweilig eingestellten Druck an. Als inertes Kompensationsgas wurde Äthylen verwandt.

Der Messteil der Apparatur enthielt:

1. Einen Volumenmesskolben zur Molekulargewichtsbestimmung bei Zimmertemperatur mit KPG-Manometer.
2. Ein Tensionsrohr — 0.5 ml Inhalt — zur Tensionsmessung, ebenfalls mit KPG-Manometer
3. Einen Schmelzpunktsapparat nach Stock.
4. Eine Vorrichtung³⁸⁾ zur Tensions- und Volumenmessung oberhalb Zimmertemperatur.
5. 3 hinter Stockventilen so dicht nebeneinander liegende Tensionsrohre mit Manometern zur Prüfung einer Substanz auf Einheitlichkeit, dass sie mittels eines

einziges Kältebades gemeinsam eingestellt werden konnten. Diese Gruppe hat sich ausserordentlich bei der Untersuchung einer Fraktion auf Homogenität bewährt.

Der allgemeine Teil der Stockapparatur verteilte sich räumlich aus Platzgründen zwischen die bisher genannten Gruppen (vgl. Abb. 8 a). Auf der einen Seite der Apparatur befand sich eine Aufbewahrungs-, Entnahme- und Einführungsgruppe, die 5 Messfallen, hinter Stockventilen absperierbar, sowie 3 Schliffe verschiedener Grösse und Form enthielt. Ein Rohróffner zum Öffnen von Ampullen im Vakuum gehörte ebenfalls dazu. Eine weitere Aufbewahrungs- und Entnahmegruppe war mit der Messgruppe auf einer Latte montiert. Sie enthielt Gaskolben mit Manometern, die über Ausfrierfallen hinter Stockventilen abgesperrt waren. Da im Rahmen der Arbeit viele Zwischenfraktionen bei der isothermen Destillation anfielen, gehörten auch zu dieser Gruppe eine Reihe von Aufbewahrungsgläsern.

Ebenfalls mit der Stockapparatur verbunden war ein Hydrolyseteil mit einer Gassammelpumpe, die an späterer Stelle beschrieben wird (vgl. Abschnitt B, II, 2.).

Zur 2. Aufbewahrungsgruppe gehörte noch ein kleines Reaktionsgefäss (Abb. 8 d) zur Befreiung der Chlorsilangemische von HCl. Es war mit Si/Cu (getempert) gefüllt. Ein- und Ableitung war über Stockventile an die Substanzleitung angeschlossen.

Mess- und Aufbewahrungsgruppe waren an beiden Enden wiederum mit der Hochvakuumleitung über Stockventile verknüpft, so dass Substanzen unter Pumpen in die jeweilige Gruppe transportiert werden konnten.

2. Die Versuchsanordnung zur Umsetzung von Si mit HCl und CH₃Cl

Zur Umsetzung diente die in Abb. 1 im Schema dargestellte Versuchsanordnung. E diente dazu, dass sich HCl und H₂ (gelegentlich zur Verdünnung des HCl) oder HCl und C₂H₆ gehörig mischten. Letzteres wurde zusätzlich in die H₂-Zuleitung eingeleitet. E diente auch zur Beladung von HCl/C₂H₆ mit SiCl₄ oder HSiCl₃ usw. durch Überleiten über die betreffende Flüssigkeit, deren Oberfläche dabei vom Gasstrom angeblasen wurde. G sollte verhindern, dass sich — bei Anwendung des Reaktionsapparates F (Abbildung 3) — unerwartet auftretende schwerflüchtige Produkte in den weiteren Leitungen ansammeln. J diente zur Entnahme von Reaktionsprodukten, gegebenenfalls unter strömendem H₂. Gekühlt wurde auf -80°C zur Auskondensation der Reaktionsprodukte. Wegen der tiefer als -80°C gelegenen Schmelzpunkte der Si₁-Verbindungen war ein Verstopfen der Spiralfalle nicht zu befürchten.

Zur Umsetzung von laminarem Si mit HCl wurde die Versuchsanordnung ein wenig verändert, wie es Abb. 2 im Schema zeigt. Die Ausfriergefässe G, J und M

aus Abb. 1 wurden fallengelassen. Dafür wurde eine Falle M parallel zur Spiralfalle geschaltet, die Anschluss ans Hochvakuum und an eine Stockventilapparat (Abb. 8 a) hatte. Diese Anordnung gestattete es, während eines Versuches Proben der Chlorsilangemische gesondert aufzufangen und sie in die Stockventilapparat einzuführen, wenn die Reaktionsbedingungen geändert wurden. Es war auf diese Weise nicht notwendig, den Versuch jeweils vollständig abubrechen, wenn eine Probe in die Stockventilapparat zur Analyse transportiert werden sollte.

3. Die Reaktionsrohre

Versuche, die in einem horizontal gelagerten Reaktionsrohr vorgenommen wurden, erwiesen die Ungeeignetheit solcher Rohre für den beabsichtigten Zweck. Das Rohr hatte 30 mm Aussendurchmesser und befand sich auf 45 cm Länge in einem elektrischen Rohrofen und war mit Si (technisch) der Korngrösse 1-2 mm gefüllt. Der Ofen befand sich auf 450°C, es wurden H₂ und HCl im Verhältnis 1:1 mit nur geringer Geschwindigkeit (2 Blasen H₂ pro Sek.) eingeleitet. Nach dem Versuch zeigte sich das Si auf 8.5 cm im Ofen völlig unangegriffen, auf weitere 1.5 cm zeigte es Anlauffarben, dann kam eine Strecke von ca. 2 cm, wo es mattgrau aussah und sein Volumen abgenommen hatte, dahinter war es auf 6 cm mattschwarz, offenbar von losgerissenem Material, welches mitgeführt worden war und sich wieder deponiert hatte. Die übrige Rohrfüllung erschien unverändert. Reaktion hatte praktisch nur an der 2 cm langen Stelle stattgefunden. Diese lag vor der Ofenmitte, so dass eine schon unter 450°C liegende Temperatur ausreichend war, um die Spontansteigerung der Temperatur am Si durch die Reaktion einzuleiten. Die mit dem Ofen eingestellte Aussentemperatur besagte somit nichts. Man musste dementsprechend die Temperatur entlang der ganzen Schicht messen und auch sehen können, wenn das Si ins Glühen kam. Deshalb gingen wir zu dem in Abb. 3 wiedergegebenen Rohr über. In diesem befand sich ein Rohr, in welchem ein Thermoelement oder ein Thermometer verschoben werden konnte. Die direkte Heizbewicklung erlaubte, das Reaktionsgut zu beobachten. Das äussere Schutzrohr gegen Wärmeverluste bestand ebenfalls aus Glas. Mit diesem Rohr konnte man maximal 40 g Chlorsilane/h herstellen, mit mehr HCl ging die Temperatur durch.

Um grössere Mengen herstellen zu können, gingen wir auf die Reaktionsanordnung von Abb. 4 über, die in jeder Weise allen Anforderungen entsprach. Das Umsetzungsgefäss war aus einem Jenaer Rundkolben von 500 ml angefertigt. Die HCl-Zuführung geschah in „verkehrter Waschflaschenschaltung“ (das mittlere Rohr diente entsprechend den Pfeilrichtungen zur Ableitung, nicht zur Einleitung). Kernschliff statt Hülse am Kolbenhals erlaubte Einführung und Entnahme von Si, ohne die Substanzen mit den Schliff-Flächen in Berührung zu bringen. Das Ableit-

rohr war am unteren Ende mit einer Glasfritte versehen. Die Heizvorrichtung dazu bildete ein leicht herzustellender „Topföfen“, bestehend aus einer Heizplatte und einem lose aufgesetzten Eisenring. Die Anbringung und Entfernung der Beheizung wurde dadurch sehr einfach. Reguliert wurde mit einem Transformator von 0-220 Volt. Abgedeckt wurde der Topföfen zur Hälfte mit einer Asbestplatte und zur anderen Hälfte mit einer Marienglasscheibe. Eine entsprechende Anordnung, eingerichtet zum Auffangen auch flüssig anfallender, nicht mehr genügend spontan flüchtiger Chlorsilane (wie etwa Si_2Cl_6) zeigt Abb. 5. Das eigentliche Umsetzungsgefäß war wiederum ein 500 ml Jenaer Rundkolben mit langem Hals, der über eine Schliffverbindung zur Einleitung von HCl und H_2 diente. Am Boden des Rundkolbens befand sich eine Fritte, durch die die Reaktionsprodukte abgeführt wurden. Unterhalb des Kolbens befand sich eine Falle, die zum Auffangen der schwerer flüchtigen Verbindungen diente. Als Heizvorrichtung wurde diesmal ein Topföfen verwandt, dessen Heizplatte zentral durchbohrt war. Die Messung der Innentemperatur geschah mittels eines 50 cm langen Stockthermometers, das verschiebbar im Hals des Reaktionsgefäßes angeordnet war. Die Thermometerskala befand sich ausserhalb des Halses. Das war recht angenehm, da die Ablesung im Innern der Reaktionsrohre oft durch Stauben des Materiales behindert wurde. Diese Anordnung wurde weiterhin nicht nur zur Darstellung von schwererflüchtigen Chlorsilanen verwendet, sondern sie bewährte sich auch bei der Herstellung von Si_1 -Chlorsilanen.

Eine Weiterentwicklung dieses Reaktionsrohres zeigt Abb. 6. Der Hals des Reaktionsrohres war durch eine Einschmelzung in Form eines Kragens unterbrochen. Der Kragen hatte einen schräg liegenden seitlichen Ansatz, der nach unten abgebogen in ein Ausfriergefäß mündete. Diese Anordnung diente dazu, in aufsteigendem HCl -Strom zu arbeiten. Es konnte allerdings auch wahlweise wie bisher in fallendem Gasstrom umgesetzt werden. Der Gedanke, im aufsteigenden Gasstrom Si mit HCl umzusetzen, hatte seinen Grund darin, dass im fallenden Gasstrom sich oberhalb des Materiales Gaswirbel bildeten, hervorgerufen durch die Reaktionswärme in der obersten Reaktionszone. Dadurch wurden SiCl_2 -Moleküle in den rückwärtigen Gasraum geschleudert, die sich so der Weiterreaktion entzogen. Die Gaswirbel störten den gleichmässigen Gasstrom empfindlich.

Bei Arbeiten im fallenden HCl -Strom wurde daher, vor allem bei der Umsetzung mit laminaren Si , das Material mit einer 2-3 cm starken Sandschicht bedeckt.

Auch zur Herstellung von Si_2 -Verbindungen hatte sich diese Anordnung bewahrt. Blieben schwerer flüchtige Substanzen im Kragen hängen, so konnten sie entweder durch leichtes Erwärmen des Kragens im H_2 -Strom oder mittels eines Lösungsmittels in das Ausfriergefäß überführt werden. Diese Anordnung erfüllte alle bisher gestellten Anforderungen.

4. Über die Zerlegung der angefallenen $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ - bzw. $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemische

a) Die apparative Anordnung zur isothermen Destillation

Die Zerlegung der Chlorsilan-Gemische erfolgte durch isotherme Destillation unter Benutzung eines von O. STECHER¹⁸⁾ in die Praxis des hiesigen Laboratoriums eingeführten, aber noch nicht beschriebenen Entnahmeventils (Abb. 7), welches gleichzeitig als Manometer dienen und durch Druckgeben und Druckwegnehmen mittels einer Kompensationsanordnung betätigt werden kann, an der sich ein Messmanometer befindet. Eine solche Destillierapparatur wurde in eine Stockventil-Apparatur eingebaut (Abb. 8a), weil ein exaktes Manipulieren kleinerer Mengen von Chlorsilanen in einer Hahnapparatur nicht möglich ist. Hahn fett verflüssigt sich, wenn es mit Chlorsilandämpfen in Kontakt steht. An Stellen wie in der Umsetzungsapparatur, wo die Chlorsilane nicht längere Zeit unter ihrem Dampfdruck verbleiben, kann mit Hähnen gearbeitet werden. Zur Destillation grösserer Mengen Chlorsilane wurde eine grössere Destillieranordnung verwandt, an welche Kolben über Schiffe angesetzt werden konnten (Abb. 9).

b) Die Durchführung der isothermen Destillation

Bei der isothermen Destillation kommt es vor allem auf gute Innenrührung an, damit man wirklich Gleichgewichtsdampf abzieht. Man kann unter solchen Umständen dann Mengen bis etwa 100 ml in einer Stockventilapparatur aufarbeiten, die sonst nur zu Manipulationen im Mikro- oder Halbmikromassstab dient. Die übliche fraktionierte Kondensation liesse sich mit solchen Mengen überhaupt nicht durchführen. Da das Umkondensieren grösserer Mengen sehr zeitraubend ist, wurde es so eingerichtet, dass von einem Destillierapparat in einen zweiten destilliert werden konnte und umgekehrt. Es war notwendig, diese Möglichkeit einzurichten, weil sowohl $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ - wie $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ - und $\text{H}_3\text{SiCl}/\text{H}_2\text{SiCl}_2$ -Gemische nicht einfach zu trennen sind. Die Systeme sind noch nicht aufgenommen worden. Es konnte festgestellt werden, dass die jeweils flüchtigeren Chlorsilane von den schwerer flüchtigen sehr stark zurückgehalten werden. Man erhält grosse Übergangsfractionen, der übliche „Sprung“ zwischen zwei Fraktionen bleibt aus. Er tritt aber plötzlich ein, wenn man planmässig auf „Restmenge“ oder „auf Betriebsinhalt“ destilliert, das heisst, wenn man nicht, wie es üblich ist, die Stoffe nach abnehmender Flüchtigkeit abtrennt, sondern jeweils die schwerstflüchtigen Anteile durch Abdestillieren der flüchtigeren Anteile rein abtrennt. Dies ist ein Verfahren, das sich überall lohnen dürfte, wo man nicht über ausreichend grosse Kolonnen oder nicht über die zu deren Betrieb erforderlichen entsprechend grossen Mengen verfügt.

Es wurden z. B. $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemische auf tensionreines HSiCl_3 destilliert, indem durchdestilliert wurde, bis die entsprechende Tension des HSiCl_3 erreicht war, und mit dem Destillat die Abtrennung solange wiederholt wurde, bis schliesslich die HSiCl_3 -Tension nicht mehr erreicht wurde. Sodann erst wurde „auf Spitze“ destilliert und nur noch Dampf der H_2SiCl_2 -Tension austreten gelassen. Bis man aus etwa 10:90 $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ das H_2SiCl_2 soweit abgetrennt hat, dass nur noch 3 ml (= Betriebsinhalt der mit GlaswendeIngefüllten 60cm-Kolonne) Zwischenfraktion vorhanden sind, benötigt man mindestens 4 Durchgänge. Nimmt man 2 Zwischenfraktionen, so kann man wieder eine daraus machen, indem jetzt wieder H_2SiCl_2 und HSiCl_3 abgetrennt werden können. Deshalb wurde zum Schluss ein Betriebsinhalt zugesetzt und so eine recht vollständige Auftrennung erhalten. Auf diese Weise konnten die Gemische präparativ analysiert werden.

Zur Beheizung der Destilliervorrichtung wurde ein einfacher Thermostat verwandt. Die Tauchsieder waren der geringen Wärmekapazität wegen einfache, direkt im Wasser liegende Kochplattenspiralen, gesteuert mit Kontaktthermometern und Schaltrelais. Die Rührung des Bades sowie des Destilliergutes erfolgte mit einem Magnetrührer. Die Innenrührer müssen permanente Magnete sein, um anstandslos mitgenommen zu werden.

Zum Betrieb der Dephlegmatoren wurde fliessendes Leitungswasser (8.8-9.9°C) oder umgepumptes Eiswasser (0.1-0.3°C) verwandt. Die Differenz zwischen Heizbad und Dephlegmator-Temperatur betrug maximal 12°C.

	Bad	Dephlegmator	
Abtrennung von SiCl_4	20°	9°	
Abtrennung von HSiCl_3	20°	9°	
Abtrennung von H_2SiCl_2 und von H_3SiCl	0-10°	0.3°	erst bei 720 mm (Atmosphärendruck), dann bis 630 mm.

Die Isolierung von H_3SiCl wie von SiH_4 erfolgte durch fraktionierte Kondensation: -125° bis -110° C wird von H_3SiCl , -150° C von SiH_4 passiert. Die Abtrennung von Si_2Cl_6 , HSi_2Cl_5 , $\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ von den Si_1 -Chlorsilanen gelingt bequem durch fraktionierte Kondensation über Bäder von -55° bis -45° C. Die Zusammensetzung der Chlorsilangemische wird in den folgenden Versuchen in Vol. % angegeben. Die Volumenbestimmung geschah in graduierten Ausfriergefässen im Falle von Si_1 -Verbindungen einheitlich bei -80° C (CO_2 Tri-Bad), im Falle von Si_2 -Verbindungen bei 0° C (Eisbad).

c) Die Befreiung der Chlorsilan-Gemische von HCl

Die Anwendung geschlossener Apparaturen bei der Zerlegung der Chlorsilane hat den Vorteil, dass HCl ausgeschlossen werden kann, welches beim „offenen“ Arbeiten durch Hydrolyse immer wieder hineinkommt. HCl stört die isotherme Destillation. Es wird nur schwer vollständig abgegeben, tauscht so grössere Flüchtigkeit vor und muss daher unbedingt abgetrennt werden.

Bei kleineren Chlorsilan-Mengen ist die fraktionierte Kondensation über -150° bis -140°C -Bäder geeignet. Es bleiben praktisch alle Chlorsilane zurück, während HCl hindurchgeht, wenn es nicht mit zu hohem Partialdruck „ankommt“.

Das Entnahmeventil (Abb. 7) ermöglicht auch die „gedrosselte Verdampfung zur fraktionierten Kondensation“: Man lässt die Flüssigkeit auf Druck kommen, aber erst bei einem geeigneten Druck austreten (HCl: 100 mm). Man lässt das Material sich weiter nur in dem Masse erwärmen, dass dieser Druck gehalten werden kann, bis die Hauptmenge HCl entfernt ist.

Da das Verfahren der fraktionierten Kondensation wegen der geringen Wärmefähigkeit der Bäder (passende Schmelzbreibäder gibt es meist nicht) für grössere Mengen Kondensat ungeeignet ist, entfernt man grössere Mengen von HCl am besten auf chemischem Wege, indem man das Gemisch entweder durch eine Schicht Si/Cu-Kombinat oder durch CaSi_2 bei 250°C leitet. Auf diesem Wege wird HCl quantitativ aus dem Chlorsilan-Gemisch entfernt (Abb. 8 d).

5) Über die Zerlegung von Gemischen höherer Chlorsilane

Die bei der Umsetzung anfallenden Si_2 -, Si_3 -Verbindungen usw. enthalten Beimengungen von SiCl_4 , HSiCl_3 und HSi_2Cl_5 . Die Abtrennung der Hauptmenge der leichter flüchtigen Verbindungen SiCl_4 und HSiCl_3 geschah durch isobare Destillation mit Hilfe einer mit Glaswendeln gefüllten, 1 m langen Kolonne (Abb. 10). Dazu reichte eine Badtemperatur von 90°C aus. Als Rückstand blieb ein Rohmaterial von Si_2 - und höheren Si-Verbindungen, das der Destillation unter N_2 in einer gesonderten Apparatur unterworfen wurde (Abb. 11). Sie bestand aus einer 20 cm langen Kolonne (A) mit Dephlagmator. Über eine besonders angefertigte Spinne (B) konnten verschiedene Fraktionen aufgefangen werden. Der Destillationsteil war über ein System von Schutzfallen (C+D) an eine Vorrichtung zur Evakuierung (E) und zur Einführung von N_2 (F) angeschlossen. Ein U-Manometer gestattete die Kontrolle des in der Apparatur herrschenden Drucks.

Bei einer Dephlegmatortemperatur von 57°C unter Normaldruck ging noch SiCl_4 über. Sobald die Kolonne leer war, wurde die Temperatur auf 75°C , der Druck auf 110 mm eingestellt, wobei der Rest SiCl_4 überdestillierte. Ein ausgesprochener Sprung in der Badtemperatur zeigte an, dass SiCl_4 quantitativ ent-

fernt war. Der Druck wurde auf 60 mm bei gleicher Dephlegmatortemperatur erniedrigt. Unter diesen Bedingungen destillierte Si_2Cl_6 über. Nach einem weiteren Sprung wurde die Dephlegmatortemperatur auf 95°C erhöht und Hochvakuum angelegt. Auf diese Weise liess sich auch Si_3Cl_8 aus dem Rohmaterial herausdestillieren. Der Rückstand bestand dann nur noch aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und höheren Homologen.

War man auf höhere Ausbeuten an Si_2Cl_6 bedacht, so wurde das Rohmaterial nach Abtrennung von SiCl_4 und HSiCl_3 mit Cl_2 bei Zimmertemperatur chloriert, um HSi_2Cl_5 in Si_2Cl_6 zu überführen.

6. Zur Destillation grösserer Mengen Chlorsilane

Abb. 9 zeigt eine Anordnung zur isothermen Destillation grösserer Mengen Chlorsilangemische. Das Material im Kolben wurde über eine Schliffverbindung an eine 1 m lange, mit Glaswendeln gefüllte Kolonne mit Dephlegmator angesetzt. Als Heizbad fungierte ein durch Kontaktthermometer gesteuertes Wasserbad, das auf einem Magnetrührer stand, der sowohl das Heizbad, wie auch das Material im Kolben gut durchrührte. Destilliert wurde über ein Entnahmeventil nach O. STECHER, dessen Dimensionen vergrössert waren. Als Kompensationsgas diente Luft. Aufgefangen wurde das Destillat in Ampullen, die unter Hochvakuum abgeschmolzen wurden. Zur Wiedereinführung der Produkte waren die Ampullen mit Aufbrechkapillaren versehen. Über eine weitere Schutzfalle konnte das System evakuiert oder nach Bedarf mit N_2 gefüllt werden. Die Dephlegmatortemperatur richtete sich nach dem zu destillierenden Material und wurde durch einen Höpfer-Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten.

Abb. 10 zeigt eine weitere Anlage zur isobaren Destillation grösserer Mengen Material. Kernstück ist eine 1 m lange, mit Glaswendeln gefüllte Kolonne mit Dephlegmator, dessen Temperatur wiederum durch einen Thermostaten gesteuert wurde. Die Badheizung geschah wie oben beschrieben. Über einen absteigenden Kühler wurde das Destillat in Ausfrierfallen abgefüllt. Über ein System Schutzfallen konnte die Anlage sowohl evakuiert, wie auch mit Schutzgasen gefüllt werden.

7. Über die Zerlegung von Methylchlorsilangemischen

Die Zerlegung der Methylchlorsilangemische, in denen auch noch SiCl_4 , HSiCl_3 und CH_3Cl enthalten sein konnte, erfolgte ebenfalls durch isotherme Destillation.

Die Destillierapparatur wurde bereits unter Abschnitt A, II, 1) beschrieben.

Die Abtrennung des CH_3Cl geschah durch die in Abschnitt A, II, 4) beschriebene Methode der „gedrosselten Verdampfung zur fraktionierten Kondensation.“ Wie dort gezeigt, lässt man die Flüssigkeit auf Druck kommen und in diesem Falle auch bei einem Druck von 100 mm austreten. Man lässt das Material sich weiter so erwärmen, dass dieser Druck gehalten werden kann, bis die Hauptmenge CH_3Cl entfernt ist. Den austretenden Dampf lässt man durch ein Bad von -110° bis -90°C treten, durch das alle Methylchlorsilane und Chlorsilane festgehalten werden, CH_3Cl aber hindurchpassiert.

Auch die Methylchlorsilangemische sind nicht einfach voneinander zu trennen, vor allen Dingen, weil die Tensionen von SiCl_4 , CH_3SiCl_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dicht beieinander liegen. Vorteilhaft war allerdings die Tatsache, dass das gesuchte $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ den höchsten Siedepunkt und damit die tiefste 0° -Tension besitzt.

Es konnte daher mit Erfolg das bereits unter A, II, 4) beschriebene Prinzip der „Destillation auf Rückstand“ angewandt werden. Es wurden die Methylchlorsilangemische auf tensionsreines $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ destilliert, indem durchdestilliert wurde, bis die entsprechende Tension des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ erreicht war, und mit dem Destillat wurde die Destillation solange wiederholt, bis die Tension des $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ nicht mehr erreicht wurde. Bei weiterer Destillation konnten etwa 2 Zwischenfraktionen erhalten werden, die vereinigt noch einmal destilliert wurden. Die Zwischenfraktionen enthielten CH_3SiCl_3 , SiCl_4 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Die Spitze bestand aus HSiCl_3 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Zum Betrieb der Dephlegmatoren wurde in diesem Falle wiederum fließendes Leitungswasser ($9.2-10^\circ\text{C}$) oder umgepumptes Eiswasser ($0.1-0.3^\circ\text{C}$) verwandt. Die Differenz zwischen Heizbad und Dephlegmatortemperatur betrug maximal 14°C .

	Bad	Dephlegmator
Abtrennung von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	20°	9°
Abtrennung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, CH_3SiCl_3 und SiCl_4	20°	9°
Abtrennung von HSiCl_3 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	$0-14^\circ$	0.3°

Da es im Rahmen dieser Arbeit darauf ankam, vor allen Dingen die Ausbeute an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in Bezug auf die Gesamt-methylchlorsilanmenge zu ermitteln, war es nicht notwendig, die Zusammensetzung der übrigen Fraktionen der Methylchlorsilane und Chlorsilane etwa durch Molekulargewichtsbestimmungen festzustellen. Ein qualitativer Nachweis von SiCl_4 und HSiCl_3 erschien jedoch wesentlich. Er wurde durch Bildung von Pyridinaddukten nach Arbeiten von U. WANNA-GAT u. R. SCHWARZ⁴²⁾ geführt.

8. Durchführung der Versuche

Versuch 1: Anlagerung von SiCl_4 an SiCl_2 (Darstellung von Si_2Cl_6).

1a) Apparatur: Vgl. Abschnitt A, II, 1+2.

Reaktionsgefäss: Entsprechend Abb. 12. Fassungsvermögen: 500 g.

Ausgangsmaterial: Technisches Si der Firma Merck, Korngrösse 2-3 mm, vermischt mit 10% Cu-Pulver und 1% CaCl_2 .

Die Gesamtanordnung nach Abb. 1 wurde zur Si_2Cl_6 -Darstellung dahingehend geändert, dass zwischen Reaktionsrohr F und erstem Auffanggefäss G ein Rückflusskühler gemäss Abb. 12 eingebaut wurde, der zur Hälfte mit Raschig-Ringen gefüllt war. Er diente dazu, eine Kondensation der schwerflüchtigen Si-Verbindungen in der Leitung zu verhindern.

Versuchsführung: Das Material wurde in das Reaktionsgefäss F (Abb. 1) (ersetzt durch Reaktionsrohr Abb. 12) eingeführt und mit einer 1.5-2 cm starken eisenfreien Sandschicht bedeckt, um ein gleichmässiges Auftreffen des HCl und ein Zurückströmen von Reaktionsnebel zu verhindern. Die gesamte Anordnung wurde sorgfältig mit H_2 gespült und 1 Stunde lang auf 300°C erhitzt, um eventuelle Feuchtigkeit in den Leitungen und im Material zu entfernen. Nach Abkühlen auf 250°C begann man mit der Einleitung von HCl. HCl wurde in E mit SiCl_4 beladen, indem der HCl-Strom in E über SiCl_4 strömte, das in einem mit Kontaktthermometer gesteuerten Heizbad erwärmt wurde. Es zeigte sich, dass eine Beladung von HCl mit SiCl_4 bei Zimmertemperatur nicht ausreichte. Eine Sättigung war erst bei 50°C erreicht, die sich dadurch beobachten liess, dass SiCl_4 in der Zuleitung zum Reaktionsgefäss kondensierte. Um eine zu starke Kondensation zu verhindern, war es zweckmässig, ein Steigrohr dazwischen zu schalten. Die Strömungsgeschwindigkeit von HCl war langsam, etwa 200-250 Blasen/min, gemessen in der mit H_2SO_4 beschickten Waschflasche C_1 .

Sobald das HCl/ SiCl_4 -Gemisch das Material passierte, trat unter dem Reaktionskolben starke Nebelbildung auf, die alsbald zur Kondensation der schwerflüchtigen Si-Verbindungen führte. Dabei musste sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Reaktionstemperatur nicht über 250°C stieg.

Es ist zu beobachten, dass die Nebelbildung mit Verschiebung des HCl/ SiCl_4 -Gemisches zugunsten von SiCl_4 stark zunimmt. Zur Bildung von Si_2Cl_6 aus SiCl_4 und SiCl_2 ist theoretisch ein HCl/ SiCl_4 -Verhältnis von 2:1 notwendig. Bei 20°C besitzt SiCl_4 einen Dampfdruck von 196 mm, das entspricht einem Verhältnis von 2.6 HCl:1 SiCl_4 [(720-200)mm:200 mm]. Um diesem Sättigungsdampfdruck bei 20°C des SiCl_4 zu erreichen, war eine Badtemperatur von 50°C notwendig.

Die Si_2 - und höheren Si-Verbindungen sammelten sich im wesentlichen in den Auffanggefässen gem. Abb. 12, während SiCl_4 in J und K aufgefangen wurde, die mit CO_2 /Tri gekühlt waren. Die Fallen L, M und N wurden mit flüssiger Luft gekühlt.

Zur Beendigung des Versuches wurde die gesamte Anordnung wiederum mit H_2 gespült und die Heizung des Reaktionsgefässes abgestellt. Die Produkte in den Auffanggefässen (Abb. 12) wurden vereint und aufgearbeitet.

Aufarbeitung: Sie geschah wie unter Abschnitt A, II, 5 beschrieben. Die Hauptmengen SiCl_4 und HSiCl_3 wurden durch isobare Destillation abgetrennt. Bei einem Ansatz von 500 g Si und 24stündiger Umsetzung wurden 135 g Si_2 -Rohprodukte isoliert, die zur Verwandlung von HSi_2Cl_5 in Si_2Cl_6 mit Cl_2 behandelt wurden. Die isotherme Feindestillation ergab 70 g Si_2Cl_6 und 25 g Si_3Cl_8 . Der Rest bestand aus $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und höheren Homologen.

1b) Apparatur: Abb. 1.

Reaktionsgefäss: Abb. 3.

Ausgangsmaterial: Technisches Si der Firma Merck, Korngrösse 2-3 mm, vermischt mit 10 Gew. % Cu-Pulver und 1 Gew. % CaCl_2 .

Versuchsführung: Das angegebene Gemisch Si/Cu/ CaCl_2 wurde mit SiO_2 (eisenfrei) im Verhältnis 1:9 verdünnt, sorgfältig vermengt und so in das Reaktionsgefäss F (gem. Abb. 3) eingeführt, dass es zu $\frac{2}{3}$ gefüllt war.

Nachdem die gesamte Anordnung genügend mit H_2 gespült war, wurde das Material auf 250°C erhitzt und mit der Einleitung von HCl begonnen. Der HCl-Strom wurde nicht mit SiCl_4 beladen, sondern es sollte versucht werden, durch Weiterreagieren des gebildeten SiCl_4 mit SiCl_2 -Molekülen allein Si_2Cl_6 darzustellen.

Die Strömungsgeschwindigkeit von HCl konnte im Vergleich zum vorangegangenen Versuch erhöht werden: 250-300 Blasen/min.

Die Reaktionstemperatur liess sich infolge der starken Verdünnung des eingesetzten Materials mit SiO_2 ausgezeichnet im Temperaturbereich von 240-260 °C halten.

Anfangs setzte eine schwache Nebelbildung im Auffanggefäss unter dem Reaktionsrohr (Abb. 3) ein, die aber mit der Versuchsdauer zunahm.

Die Si_2 -Verbindungen sammelten sich im wesentlichen im Auffanggefäss unter dem Reaktionsrohr. HSiCl_3 und nicht verbrauchtes SiCl_4 wurden in J und K aufgefangen, die mit CO_2 /Tri gekühlt waren.

Aufarbeitung: wie unter Versuch 1a beschrieben.

Ergebnis:

Aufgefangen 28 ml Si_2 -Rohmaterial im Laufe von 8 Stunden, dazu 80 ml $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$; von den 28 ml entfielen:

21 ml Si_2Cl_6 = 19.5 Vol. % der Gesamtmenge (108 ml)

5 ml Si_3Cl_8 = 4.6 Vol. %

Rest = $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ und höhere Homologe

Auch ohne Beladen des HCl -Stroms mit SiCl_4 lassen sich bis zu 20 Vol. % Si_2Cl_6 allein durch Weiterreagieren des SiCl_4 gewinnen.

Versuch 2: Anlagerung von HSiCl_3 an SiCl_2

Apparatur: Abb. 1.

Reaktionsgefäß: Abb. 5.

Ausgangsmaterial: Technisches Si der Firma Merck, Korngrösse: 2-3 mm, vermischt mit 10% Cu-Pulver und 1% CaCl_2 .

Versuchsführung:

Das Material wurde in F (Abb. 1, Reaktionsgefäß durch Abb. 5 ersetzt) eingeführt und mit einer 2 cm starken Sandschicht bedeckt. E wurde mit HSiCl_3 beschickt und solange eingefroren, bis die gesamte Anordnung ausreichend mit H_2 gespült war. Sodann wurde unter E ein Bad angebracht, das auf einer Temperatur von 8°C gehalten wurde. Bei dieser Temperatur besitzt HSiCl_3 einen ausreichenden Dampfdruck, um HCl zu beladen.

Nach Anheizen des Reaktionsgefäßes auf 250°C wurde mit der Einleitung von HCl begonnen: Blasengeschwindigkeit von HCl : 200-250 Bl./min. Sobald das $\text{HCl}/\text{HSiCl}_3$ -Gemisch auf das Material traf, trat in der Falle unter dem Reaktionsgefäß starke Nebelbildung ein, die in kurzer Zeit zur Kondensation der schwerflüchtigen Si-Verbindungen führte. Der Gasstrom war so zu führen, dass die Reaktionstemperatur nicht über 250°C stieg.

Zur Beendigung des Versuches wurde die gesamte Anordnung bei abgestellter Heizung mit H_2 gespült.

Aufarbeitung:

Wie unter Abschnitt A, II, 5 und Versuch 1 beschrieben.

Es liess sich eine Fraktion isolieren, deren Siedepunkt (120 - 130°C) unterhalb Si_2Cl_6 (145°C) und oberhalb SiCl_4 (57°C) lag. Es handelte sich vermutlich um HSi_2Cl_5 (Smp.: ca. -45°C).

Bemerkung: Eine weitere Aufarbeitung des Materials steht noch aus.

Eine besondere Vorschrift zur Darstellung von HSi_2Cl_5 steht ebenfalls noch aus und soll im Zusammenhang mit weiteren Synthesen mit SiCl_2 bearbeitet werden. Dieser Versuch sollte nur qualitativ zeigen, dass auch HSiCl_3 an SiCl_2 zu HSi_2Cl_5 angelagert werden kann.

Versuch 3: Darstellung von HSiCl_3 .

Apparatur: Entsprechend Abb. 1 (vgl. Abschnitt A, II, 1 + 2).

Reaktionsgefäß: Abb. 4.

Ausgangsmaterial: Technisches Si in haselnussgrossen Stücken.

Fallentemperaturen: J, K, D₁: -80°C (CO_2/Tri)

L, M, D₂: Temperatur der flüssigen Luft.

Versuchsführung: Nachdem das Material in F eingeführt worden war, wurde die gesamte Anordnung bei geöffneter Umgehungsleitung H_7 hochevakuiert. Die Bänder wurden angebracht, das Reaktionsgefäß auf 380°C erhitzt und H_2 langsam bis auf Atmosphärendruck eingeführt. Über H_{15} trat H_2 in eine Woulffsche Flasche mit Lufteinlasshahn, die mit einer laufenden Wasserstrahlpumpe verbunden war.

Sodann begann die Einleitung von HCl . Dabei musste Sorge getragen werden, dass die Umsetzungstemperatur 400°C nicht überschritt, da andernfalls die Reaktion in den Bereich der spontanen Temperatursteigerung eintrat und durchging, womit die Ausbeuten an HSiCl_3 herabgesetzt wurden. War die Reaktion einmal angesprungen, so wurde die Aussenheizung des Reaktionsgefäßes um ca. 50°C heruntergeregelt, ohne dass dabei die Innentemperatur sank. Die exotherm verlaufende Reaktion hielt die Temperatur konstant. Dabei konnte mit erheblicher Blasengeschwindigkeit an HCl (350 Bl./Min.) gearbeitet werden.

Nach Beendigung des Versuches wurde HCl abgestellt und mit H_2 erst bei 400°C , dann unter Abkühlung des Reaktionsgefäßes gespült. Sodann wurde Auffanggefäß J unter H_2 -Spülung abgenommen und zur Aufarbeitung an die Destillierapparatur angesetzt. Zur Entnahme des Inhaltes der Fallen K, L und M (Abb. 1) wurde das System hochevakuiert und die enthaltenden Chlorsilane in die Stockapparatur überführt.

Aufarbeitung: Sie geschah durch isobare Destillation in einer Anordnung gemäss Abb. 10 (vgl. Abschnitt II, 6). Das Material wurde im Kolben J (Abb. 1) an die Apparatur angesetzt. Er wurde im Wasserbad beheizt, gesteuert durch Kontaktthermometer. Bad und Blaseninhalt wurden mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Bis zu einer Dampftemperatur von $30,4^\circ\text{C}$ ging reines HSiCl_3 über. Eine Zwischenfraktion im Bereich von $30,4^\circ\text{C}$ – $54,2^\circ\text{C}$ (720 mm) wurde erneut eingesetzt.

Als Rückstand blieb SiCl_4 , mit Spuren Si_2Cl_6 verunreinigt.

Ausbeute: Bei 400°C : 190 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 88 Vol-% HSiCl_3 bezogen auf das erhaltene flüssige Gemisch.

Bemerkungen: HSiCl_3 aus gewöhnlichem, technischem Si fällt C-haltig an. Der C-Gehalt lässt sich durch 2-3malige Rektifikation zurückdrängen. Es scheint, dass carbidischer, im Si enthaltener C Alkyl-Gruppen liefert.

Die aus dem Reaktionsgefäß abgehenden Leitungen beschlugen sich mit einer zuerst in Form von weissen „Pünktchen“ ankondensierenden, in dichter Schicht hell-grün, gelb-stichig aussehenden, unzersetzt sublimierbaren Substanz, die ausgezeichnet in Äther löslich war und möglicherweise ein Teilabbauprodukt darstellt ($\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$?).

Weitere Ergebnisse durch Veränderung der Versuchsführung:

1.) Setzte man die Reaktionstemperatur auf 350°C herab, so erhielt man höhere Ausbeuten an HSiCl_3 , allerdings nicht mit demselben zeitlichen Umsatz an Gesamtmenge. Das gleiche galt, wenn man bei 300°C arbeitete:

Bei 350°C : 75 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 90 Vol. % HSiCl_3 ,	} bezogen auf das erhaltene Gemisch
Bei 300°C : 6 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 91 Vol. % HSiCl_3	

Erhöhte sich die Temperatur aufgrund einer zu starken HCl -Zufuhr auf über 400°C , so stellte man bei der Aufarbeitung einer Probe eine Verschiebung der Zusammensetzung des $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisches zugunsten von SiCl_4 fest. Bei 440°C : 10 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 80 Vol. % HSiCl_3 , bezogen auf das erhaltene Gemisch.

2.) Es wurde HCl und H_2 (als Trägergas) im Verhältnis 1:1 zur Umsetzung mit Si gebracht.

Versuchsführung: wie oben ausführlich beschrieben.

Ergebnis:

a) Reaktionstemperatur: 300°C

26 ml $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 90 Vol. % HSiCl_3
kein H_2SiCl_2 .

b) Reaktionstemperatur 350°C

18 ml $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 91 Vol. % HSiCl_3
kein H_2SiCl_2 .

Versuch 4: Umsetzung von Si mit HCl und C_2H_6 (C_2H_6 als Moderierungsmittel).

Apparatur: Entsprechend Abb. 1.

Reaktionsgefäß: Abb. 4.

Ausgangsmaterial: Technisches Si in haselnussgrossen Stücken.

Falltemperatur: J, K, D₁ : -80°C (CO_2/Tri)

L, M, D₂ : Temperatur der flüssigen Luft.

Versuchsführung: Sie geschah wie unter Vers. 3 beschrieben. Nachdem die Innentemperatur 350°C erreicht hatte, begannen wir mit der Einleitung von HCl/C_2H_6 im Molverhältnis 1:1. Die Reaktion sprang an und konnte nach Herunterregeln der Aussenheizung auf 350°C konstant gehalten werden.

Blasengeschwindigkeit: HCl und C_2H_6 je 250 Bl./min.

Aufarbeitung: Wie unter Versuch 3 beschrieben.

Dabei wurde festgestellt, dass das gesuchte $R_2\text{SiCl}_2$ ($\text{SiCl}_2 + R_2 \rightarrow R_2\text{SiCl}_2$) nicht vorhanden war, aber die Ausbeute an SiCl_4 stark zurückgegangen war. Desgleichen hinterblieb bei der Destillation kein Rückstand von Si_2Cl_6 .

Ausbeute: 20 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit 98 Vol. % HSiCl_3 , bezogen auf das erhaltene Gemisch.

Weitere Ergebnisse durch Variation des Moderierungsmittels:

Belud man den HCl -Strom mit SiCl_4 , wie unter Versuch 1 beschrieben, allerdings bei Zimmertemperatur, so konnte das eingesetzte SiCl_4 quantitativ wieder zurückerhalten werden. Wir arbeiteten bei einer Reaktionstemperatur von 400°C , also jenseits der evtl. störenden Nebenreaktion der Si_2Cl_6 -Bildung.

Ausbeute: Eingesetzt: 10 ml SiCl_4 .

Erhalten: 22 ml $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Gemisch. 10 ml SiCl_4 wurden mit Mühe herausdestilliert. Die restlichen 12 ml bestanden aus reinem HSiCl_3 .

Versuch 5: Umsetzung von Si mit HCl bei Zusatz von CaCl_2 .

Apparatur: Gemäss Abb. 1.

Reaktionsgefäß: Abb. 4.

Ausgangsmaterial: Technisches Si, gebrochen, mit CaCl_2 (geschmolzen) im Gewichtsverhältnis 50:1 versetzt.

Falltemperatur: J, K, D₁ : -80°C (CO_2/Tri),

L, M, D₂ : Temperatur der flüssigen Luft.

Versuchsführung: Gebrochenes, technisches Si wurde mit geschmolzenem CaCl_2 innig im Verhältnis 50:1 vermischt und wie bisher in F eingeführt. Nach sorg-

fältiger H_2 -Spülung der gesamten Anordnung und Anheizen auf $300^\circ C$, wobei auch die letzten Spuren Feuchtigkeit aus der Apparatur verschwanden, wurde mit der HCl -Einleitung begonnen. Die Reaktion sprang sofort an, sichtbar am spontanen Anstieg der Innentemperatur auf $320^\circ C$. Durch Herunterregeln der Aussenheizung konnte die Innentemperatur auf $300^\circ C$ eingestellt und mit dem HCl -Strom gesteuert werden. Blasengeschwindigkeit des HCl : 300 Bl./min.

In L konnte nur noch wenig HCl festgestellt werden. HCl wurde vollständig von der Reaktion verbraucht.

Aufarbeitung: Siehe Versuch 3.

Ausbeute:

Bei $300^\circ C$: 60 g/h $HSiCl_3/SiCl_4$ -Gemisch mit 92 Vol. % $HSiCl_3$. Es wurde also der zehnfache zeitliche Umsatz bei Hinzufügen von $CaCl_2$ erreicht (vgl. Vers. 3).

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Versuchsführung:

Erhöhte man die Reaktionstemperatur auf $340^\circ C$, so konnte der zeitliche Umsatz weiter erhöht werden: 150 g/h $HSiCl_3/HSiCl_4$ -Gemisch mit 92 Vol. % $HSiCl_3$.

Versuch 6: Umsetzung von Si mit HCl in blossen Kontakt mit Cu und $CaCl_2$.

Apparatur: Gemäss Abb. 1.

Reaktionsgefäss: Abb. 4.

Ausgangsmaterial: Technisches Si in haselnussgrossen Stücken.

Falltemperatur: J, K, D_1 : $-80^\circ C$ (CO_2/Tri),

L, M, D_2 : Temperatur der flüssigen Luft.

Versuchsführung: Gebrochenes technisches Si bis zur Korngrösse von 2 mm wurde mit 2 Gew. % $CaCl_2$ und 10 Gew. % Cu -Pulver innig vermengt und in F eingeführt. Beginn des Versuchs wie unter Vers. 3-5 beschrieben. Es wurde eine Temperatur von $250^\circ C$ eingestellt und mit der HCl -Einleitung begonnen. Sogleich sprang die Reaktion an, kenntlich daran, dass die Reaktionstemperatur erheblich anstieg. Sie wurde auf $250^\circ C$ heruntergeregelt. Es war zu beobachten, dass unter diesen Bedingungen das Si erheblich empfindlicher gegenüber der Regulierung des HCl -Stromes war als bisher. Blasengeschwindigkeit: 250-350 Bl./min.

Aufarbeitung: wie unter Vers. 3-5 beschrieben.

Es stellte sich dabei heraus, dass mehr Si_2Cl_6 mitgebildet worden war, hervorgerufen durch die tiefere Umsetzungstemperatur.

Ausbeute:

Bei $250^\circ C$: 1. 2 g/h Si_2Cl_6 = 6.9 Vol. % der Gesamtmenge von 17. 2 g/h
16 g/h $HSiCl_3/SiCl_4$: Volumenverhältnis: 69:31, nach Abtrennung der Si_2 -Ver-

bindungen. Daraus ergibt sich für $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4/\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ein Volumen-Verhältnis von 64. 1 : 28. 8 : 6. 9.

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Versuchsführung:

Wir stellten fest, dass bereits bei einer Temperatur von 200°C ein merklicher Umsatz erfolgt, während man ohne Anwesenheit von Cu mindestens eine Temperatur von 250°C benötigt.

Ausbeute:

Bei 200°C : 10 g/h $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$: Volumenverhältnis 90:10, nach Abtrennung der Si_2 -Verbindungen.

Versuch 7: Zur Frage der Dehalogenierung von HSiCl_3 .

Apparatur: Stockapparatur, Abb. 8 a.

Reaktionsgefäß: Abb. 8 d, an die Stockventilapparatur angeschlossen.
Vgl. Abschnitt A, II, 1.

Ausgangsmaterial: Tensionsreines HSiCl_3 , etwa 10-12 ml.
 0° -Tension: 218 mm.

Versuchsführung: Das Reaktionsgefäß, mit Si/Cu (bei 1050° getempert) gefüllt, befand sich in einem Aluminiumblock, der mit einem Bunsenbrenner geheizt wurde. Vor dem Reaktionsgefäß befand sich HSiCl_3 in einer Falle einkondensiert. Der Aluminiumblock wurde auf 330°C erhitzt, dabei stieg die Innentemperatur auf 310°C . Wir liessen HSiCl_3 auftauen und kondensierten es bei geöffneten Stockventilen durch das erhitzte Reaktionsgefäß um. Der Frittenwiderstand betrug 120 mm. Im Laufe von 1 Stunde konnte keine H_2 -Entwicklung beobachtet werden. Die 0° -Tension des Materials nach dem Versuch ergab sich zu 218 mm, wobei als Ergebnis keine Veränderung des HSiCl_3 festgestellt werden konnte.

Erhöhten wir die Temperatur des Reaktionsgefäßes auf 375°C , so konnte wiederum keine Veränderung der 0° -Tension beobachtet werden.

Ergebnis: HSiCl_3 bleibt bis zu einer Temperatur von 375°C gegenüber Si/Cu (getempert) unverändert.

Versuch 8: Herstellung von Si/Cu-Kombinaten.

a) aus Si und Cu-Pulver

Apparatur: gem. Abb. 17. Silitstabofen mit Pythagorasrohr, durch Fallbügelregler gesteuert. Einleitgruppe für H_2 . Schutzfalle gegen eindringende Feuchtigkeit. Schiffchen aus unglasiertem Porzellan.

Ausgangsmaterial: technisches Si oder Si, gereinigt nach TUCKER.
Korngrösse: 0.1-0.2 mm.
Cu-Pulver, auf elektrolytischem Wege hergestellt
(Präparat der Firma Merck).
H₂: Linde, Höllrigelskreuth.

Versuchsführung:

Si wurde in der gewünschten Korngrösse mit Cu-Pulver im Gewichtsverhältnis 9:1 innig vermischt und in 120 g-Portionen im Schiffchen in den Silitstabofen eingeführt. Nach sorgfältiger H₂-Spülung wurde im H₂-Strom auf 1050°C angeheizt.

1 Stunde lang wurde das Material bei dieser Temperatur getempert. Zur Beendigung wurde im H₂-Strom abgekühlt.

b) aus Si und CuCl

Apparatur: wie unter Versuch 8 a beschrieben.

Ausgangsmaterial: technisches Si oder Si, gereinigt nach TUCKER.
Korngrösse: 0.1-0.2 mm.
CuCl: eigens hergestellt.
H₂: Linde, Höllrigelskreuth.

Versuchsführung:

Si wurde mit der berechneten Menge CuCl (100 g Si + 17.3 g CuCl) vermengt und im Schiffchen in den Silitstabofen eingeführt. Nach ausreichender H₂-Spülung wurde bis zum Einsetzen der Reaktion $\text{Si} + 4 \text{CuCl} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 4 \text{Cu}$ auf 280°C erhitzt. Zum Ausreagieren liessen wir die Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 320°C stehen und temperten anschliessend 1 Stunde lang bei 1050°C. Das entstandene SiCl₄ sammelte sich in der Schutzfalle im Anschluss an den Silitstabofen. Zur Beendigung wurde der Ofen im H₂-Strom abgekühlt.

Versuch 9: Zur Herstellung von H₂SiCl₂/HSiCl₃-Gemischen.

Apparatur: Abb. 1.

Reaktionsgefäss: Abb. 4.

Ausgangsmaterial: Si/Cu-Kombinat, hergestellt nach Versuch 8 ^{is} aus technischem Si (Firma Merck), gereinigt nach TUCKER.
Korngrösse: 0.1-0.2 mm.
Menge: 500 g

Versuchsführung:

Wie unter Versuch 3 beschrieben, wurde das Material in F eingeführt und die gesamte Anordnung bei geöffneter Umgehungsleitung H₇ hochevakuiert. Die Bäder

wurden angebracht und H_2 langsam bis auf Atmosphärendruck eingeführt. Wer Normaldruck erreicht, wurde die Umgehungsleitung wieder geschlossen und das Reaktionsgefäß auf $250^\circ C$ erhitzt.

Sodann begann die Einleitung von HCl . Sobald HCl auf das Material traf, machte sich eine spontane Temperatursteigerung bemerkbar. Die Reaktion sprang an. Die Aussenheizung wurde heruntergeregelt, so dass allein mit dem HCl -Strom eine Temperatur von $240^\circ - 260^\circ C$ gehalten werden konnte. Eine andauernde Kontrolle war dazu notwendig, da Si/Cu -Kombinate äusserst empfindlich gegenüber der HCl -Geschwindigkeit sind. Stieg die Innentemperatur auf über $265^\circ C$, so geriet man in den Bereich der spontanen Temperatursteigerung. Die Temperatur war dann nicht mehr zu halten und stieg weit über $300^\circ C$ hinaus. (Durch Abschalten des HCl -Stromes konnte dann nur noch eine Neueinstellung der Innentemperatur erreicht werden.)

Zur Beendigung wurde HCl abgestellt und das ganze System ausreichend mit H_2 gespült.

Abnahme und Aufarbeitung grösserer Mengen:

Die Destillieranordnung (Abb. 9) wurde zur Vermeidung des Eintretens von Verpuffungen durch mitentstandenes SiH_4 erst mit N_2 gespült und damit gefüllt gehalten, bis der von der Darstellungsapparatur (Abb. 1) abgenommene Auffangkolben J als Destillierkolben angesetzt war. Nun wurde der N_2 -Strom abgestellt, die entsprechenden Hähne H_1 , H_2 , H_7 wurden geschlossen. Die Kompensationsseite des Entnahmeventils wurde auf Atmosphärendruck eingestellt, der Hahn des Entnahmeventils H_3 geöffnet, ebenso das Stockventil. Während sich die erste Falle auf $-80^\circ C$, die zweite auf der Temperatur der flüssigen Luft befand, wurde mit einer Ölpumpe über H_5 und H_6 zu evakuieren begonnen.

In dem Masse, wie der Inhalt des Destillierkolbens wärmer wurde, entwickelte sich der Druck, wodurch das Entnahmeventil aufgedrückt wurde und N_2 , mehr und mehr mit Chlorsilandampf vermischt, in den mit der Ölpumpe verbundenen Kondensationsteil entwich. Wenn sich in der auf $-80^\circ C$ gekühlten Falle einige ml Kondensat angesammelt hatten, war aller N_2 verdrängt, und Hahn 6 konnte geschlossen werden, ebenso Hahn 5. Das $-80^\circ C$ -Bad konnte entfernt und das Material direkt in die Ampulle einkondensiert werden.

Wir liessen die Substanz sich erwärmen, wobei wir magnetisch kräftig rührten bis der entwickelte Druck nicht mehr ausreichte, um das Entnahmeventil bei 1 Atmosphäre Gegendruck zu öffnen. Wir erwärmten gradweise auf $20^\circ C$. Schliesslich ging auch das Ventil bei $20^\circ C$ nicht mehr auf. Dann begannen wir mit dem Aufziehen, d. h. wir nahmen in etwa 40 mm-Schritten Druck weg, bis etwa 420 mm erreicht waren, was bei einem $9^\circ C$ -Dephlegmator bedeutete, dass

alles H_2SiCl_2 ausgetrieben war und der Blaseninhalt nur noch aus HSiCl_3 bestand. (Beim ersten Durchgang war darin noch eine kleine Menge - weniger als 0.5 Vol. % der Gesamtmenge - schwerer flüchtige Si-Verbindungen enthalten.)

Zur Beendigung fror man die Destillierblase ein (zur Leerung der Kolonne) und füllte wieder mit N_2 . Wenn Luft in die Apparatur hineinkam, wurde der Hg-Me-niskus verdorben. Bei Gegenwart von Luft wird Hg von Chlorsilanspuren angegrif-fen.

Zur weiteren Trennung des an H_2SiCl_2 angereicherten Gemisches wurde dieses in die Destillieranordnung (Abb. 8 b) der Stockapparatur (Abb. 8 a) überführt und wie folgt behandelt:

Aufarbeitung kleinerer Mengen von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemischen:

Apparatur: Abb. 8 a.

Destillieranordnung: Abb. 8 b.

Eine Probe von 15-25 ml wurde über ein -50°C Bad (zur Abtrennung eventueller Si_2 -Verbindungen) in den Destillierkolben Dk der ersten Kolonne K einkonden-siert, der Dephlegmator D mit Hilfe eines Höppler-Thermostaten auf $0^\circ - 0.2^\circ\text{C}$ eingestellt und der Kompensationsdruck am Entnahmeventil EV auf 100 mm ge-bracht.

Aus diesem Destillierkolben wurde sodann über das Entnahmeventil und über ein auf -150°C gekühltes U-Rohr der Stockapparatur (Abb. 8 a) in ein auf die Temperatur der flüssigen Luft gekühltes U-Rohr „gedrosselt fraktioniert konden-siert“, indem der Hahn des Entnahmeventils geöffnet wurde und durch Entfernen der flüssigen Luft unter dem Destillierkolben das Material langsam auf Dampf-druck gebracht wurde. Erreichte dieser 100 mm, so trat er über das Entnahme-ventil in das System der U-Rohre. Dabei kühlte sich das Material im Kolben er-neut ab, und es dauerte eine Weile, bis der Dampfdruck wiederum 100 mm er-reicht hatte. Auf diese Weise wirkte das Entnahmeventil als „Drossel“.

Hatte das Material im Kolben Zimmertemperatur erlangt, so konnte die frak-tionierte Kondensation abgebrochen werden. Das Kondensat in dem auf -150°C gekühlten U-Rohr, in dem sich alle Chlorsilane gesammelt hatten, wurde in den-selben Destillierkolben zurückkondensiert. Die „Spitze“ im auf die Temperatur der flüssigen Luft gebrachten U-Rohr enthielt HCl und etwas SiH_4 , welches nicht vollständig bei einer Temperatur von -150°C im Kondensat der übrigen Chlor-silane zurückgehalten wurde. Sie wurde gesondert aufgearbeitet.

Zur fraktionierten Destillation wurde der Kompensationsdruck auf 1 Atm. ein-gestellt und die Substanz im Kolben durch Auftauen auf Dampfdruck gebracht. Der Dephlegmator war auf $0 - 0.2^\circ\text{C}$ eingestellt. Hatte das Material im Destillier-

kolben einen Dampfdruck von 1 Atm. erreicht, so entwich der Dampf über das Entnahmeventil in den Kolben der zweiten Kolonne. Dieses Verdampfen führte wiederum zu einer Abkühlung im Destillationskolben. Hatte dieser eine Temperatur von 12-15°C erreicht, so wurde ein Wasserbad, das durch Kontaktthermometer und Relais gesteuert wurde, angebracht und diese Temperatur eingestellt. So wurde destilliert, bis der Dampfdruck 1 Atm. nicht mehr erreichte. Dann wurde stufenweise Kompensationsdruck weggenommen und jeweils soweit destilliert, bis der Dampf nicht mehr den entsprechenden Druck erreichte.

War ein Kompensationsdruck von 110 mm erreicht, wurde abgebrochen. Der Rückstand bestand unter diesen Bedingungen aus SiCl_4 , in dem höchstens 2 Vol. % HSiCl_3 enthalten waren. — War kein SiCl_4 in der Ausgangssubstanz enthalten, so waren bereits bei einem Druck von 200 mm Kolonne und Kolben leer.

Hatte man im ersten Durchgang SiCl_4 fast vollständig entfernt, so wurde im zweiten Durchgang bis zu einem Druck von 250 mm destilliert: Bei 250 mm blieb das Entnahmeventil offen stehen, ein Zeichen dafür, dass die Hauptmenge HSiCl_3 überging. Man konnte abbrechen, und als Rückstand blieb HSiCl_3 , das noch Spuren SiCl_4 enthalten konnte. Das liess sich an Hand der 0° -Tension feststellen.

Im dritten Durchgang blieb bei einem Druck von 280 mm das Entnahmeventil offen stehen. Als Rückstand erhielt man dabei HSiCl_3 , welches bereits einige % H_2SiCl_2 enthielt. Diese Zwischenfraktion konnte mit weiteren Fraktionen anderer Proben erneut einer isothermen Destillation unterworfen werden, um H_2SiCl_2 quantitativ zu isolieren. Erhielt man im dritten Durchgang noch nicht eine Zwischenfraktion als Rückstand, so war ein vierter Durchgang notwendig, bei dem erneut bis zu einem Druck von 280 mm destilliert wurde.

War auf diese Weise die Hauptmenge HSiCl_3 aus dem Chlorsilangemisch entfernt und wies dabei das Destillat eine 0° -Tension oberhalb von 420 mm auf, so wurde auf „Spitze“ destilliert und nur noch Dampf bis zu einem Druck von 500 mm abgezogen. Als Rückstand hinterblieb dabei eine Zwischenfraktion, die mit weiteren Zwischenfraktionen vereinigt erneut der isothermen Destillation unterworfen wurde.

Aus der „Spitze“ liess sich durch fraktionierte Kondensation SiH_4 und H_3SiCl entfernen: -125° bis -110° C wird von H_3SiCl , -150° C von SiH_4 passiert.

Ergebnis:

Bei einem Ansatz von 500 g Si wurden 3 Proben präparativ analysiert, die — gleichmässig über den Zeitraum der Umsetzung verteilt — ein Bild der Umsetzung lieferten.

Probe 1: 34.5 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 ; 17.3 Vol. % H_2SiCl_2 ; 81.0 Vol. % HSiCl_3 ; 1.7 Vol. % $\text{SiH}_4 + \text{H}_3\text{SiCl}$.

Probe 2: 30.3 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 ; 18.5 Vol. % H_2SiCl_2 ; 79.8 Vol. % HSiCl_3 ; 1.7 Vol. % $\text{SiH}_4 + \text{H}_3\text{SiCl}$

Probe 3: 34.0 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 ; 19.8 Vol. % H_2SiCl_2 ; 78.4 Vol. % HSiCl_3 ; 1.8 Vol. % $\text{SiH}_4 + \text{H}_3\text{SiCl}$.

Es zeigte sich also, dass bei Anwendung eines bei 1050°C getemperten Si/Cu-Kombinates bei der Umsetzung mit HCl kein SiCl_4 mehr auftritt, sofern man unterhalb des Bereichs der spontanen Temperatursteigerung, in diesem Falle 260°C , arbeitet.

Bei einem Versuch, bei dem die Temperatur „durchging“, d. h. die Temperatur über 300°C stieg, konnten in einer Probe von 15 ml Gemisch 4% SiCl_4 ermittelt werden.

Zum anderen konnte festgestellt werden, dass die Ausbeute an H_2SiCl_2 mit zunehmender Versuchsdauer des selben Ansatzes stieg.

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Versuchsbedingungen:

In einem weiteren Versuch wurde Si/Cu-Kombinat eingesetzt, wobei das angewandte technische Si nicht gereinigt worden war. Es waren in ihm noch ca. 1-2% Verunreinigungen, vor allen Dingen Fe enthalten.

Umsetzung und Versuchsführung geschahen wie oben beschrieben, desgleichen die Aufarbeitung der erhaltenen Chlorsilangemische.

3 Proben wurden entnommen und aufgearbeitet.

Probe 1: 25.7 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 ; kein H_2SiCl_2 ; fast 100% reines HSiCl_3 .

Probe 2: 20.0 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 ; kein H_2SiCl_2 ; fast 100% reines HSiCl_3 .

Probe 3: 23.6 ml Chlorsilangemisch:

kein SiCl_4 , 1.27 ml = 5.4 Vol. % H_2SiCl_2 ; 22.2 ml = 94 Vol. % HSiCl_3 .

Es liess sich überhaupt nur in einer Probe H_2SiCl_2 nachweisen. SiCl_4 trat nicht auf.

Versuch 10: Über die Herstellung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si.

Die Verkupferung des laminaren Si wurde in allen Fällen mit CuCl ausgeführt. Zwei Möglichkeiten standen dabei zur Verfügung. Einmal wurde das gesamte Produkt der Umsetzung von CaSi_2 mit HCl (vgl. Diplomarbeit), also laminares Si und CaCl_2 gemeinsam mit CuCl behandelt und auf die entsprechende Temperatur getempert. Zum anderen wurde laminares Si zunächst von CaCl_2 befreit und anschliessend mit CuCl behandelt.

a) Verkupferung des laminaren Si bei Anwesenheit von CaCl_2 .

Apparatur: Drehrohrofen zur Freisetzung von laminarem Si.

Ausgangsmaterial: Laminare Si zusammen mit der stöchiometrischen Menge CaCl_2 .

Versuchsführung:

Mit Hilfe eines 50 cm langen Rohres ($\varnothing$ 10 mm) wurde die berechnete Menge CuCl (10 g CuCl auf 100 g der ursprünglichen CaSi_2 -Einwaage) im H_2 -Strom auf das Material im Drehrohrofen gestreut. Durch Drehen der Trommel wurde eine ausreichende Durchmischung erreicht. Nachdem gründlich mit H_2 gespült worden war, wurde der Drehrohrofen vorsichtig bis zum Einsetzen der Reaktion $\text{Si} + 4 \text{CuCl} \rightarrow 4 \text{Cu} + \text{SiCl}_4$ auf 180°C erhitzt. Zum Durchreagieren liessen wir die Temperatur 1 Stunde lang auf 250°C . SiCl_4 sammelte sich in der im Anschluss an den Drehrohrofen zwischengeschalteten Ausfrierfalle, die auf -80°C gekühlt war. Anschliessend wurde 5 Stunden lang bei 360°C getempert. Dieses Material wurde nun direkt in die „HCl-Reaktion“ eingesetzt, oder man befreite das laminares Si zunächst vom CaCl_2 und setzte es sodann ein.

Bemerkung: Im Drehrohrofen konnte nur eine Temperung bis zu 360°C durchgeführt werden. Sollte eine Temperung bei höheren Temperaturen erfolgen, so konnte diese direkt im Reaktionsgefäss der „HCl-Reaktion“ oder mit Hilfe eines Silitstabofens vorgenommen werden.

b) Verkupferung des laminaren Si im Reaktionsgefäss.

Apparatur: Abb. 2.

Reaktionsgefäss: Abb. 5.

Ausgangsmaterial: Laminare Si, hergestellt und von CaCl_2 befreit nach Angaben meiner Diplomarbeit.

Versuchsführung:

Laminare Si wurde mit der berechneten Menge CuCl innig vermischt und in E eingeführt. Nach gründlicher Spülung der gesamten Versuchsanordnung mit H_2 wurde vorsichtig bis zur beginnenden Reaktion auf 180°C erhitzt. Zum Durch-

reagieren liessen wir die Temperatur 1 Stunde lang auf 250°C eingestellt. Anschliessend wurde das Material im H_2 -Strom 4 Stunden lang auf 400°C getempert. SiCl_4 sammelte sich in der Spiralfalle J und konnte nach Beendigung des Versuchs nach Anlegen von Hochvakuum in die Falle L umkondensiert und abgenommen werden.

Bemerkung:

In dieser Anordnung konnte laminares Si nur bis zu einer Temperatur von 400°C verkuipfert werden. Sollte höhere Temperaturen bei der Temperung erreicht werden, so wurde diese in einem Silitstabofen durchgeführt.

c) Verkuipfung des laminaren Si im Silitstabofen.

Apparatur: gem. Abb. 17. Silitstabofen, wie unter Versuch 8 beschrieben.

Angangsmaterial: Laminares Si, hergestellt und von CaCl_2 befreit nach Angaben der Diplomarbeit.

Versuchsführung:

Laminares Si wurde mit der berechneten Menge CuCl innig vermischt und im Schiffchen in das Pythagorasrohr des Silitstabofens eingeführt. Nach sorgfältiger H_2 -Spülung wurde bis zum Beginn der Reaktion im H_2 -Strom auf 180°C erhitzt. Anschliessend wurde wie bisher die Reaktion im Laufe von 1 Stunde bei 250°C zu Ende geführt. SiCl_4 sammelte sich in der Schutzfalle im Anschluss an den Silitstabofen. Sodann wurde das Material 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 580°C getempert.

Bemerkung:

Auf gleiche Weise wurde ein Si/Cu-Kombinat hergestellt, das 1 Stunde lang bei 1000°C getempert wurde.

Versuch 11: Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit HCl bei Anwesenheit von CaCl_2 .

Apparatur: Abb. 2.

Reaktionsgefäss: Abb. 5, absteigende HCl -Führung.

Angangsmaterial: Si/Cu-Kombinat aus laminarem Si, hergestellt nach Versuch 10a bei einer Temperungstemperatur von 360°C .
 CaCl_2 , auf Grund der Darstellung aus CaSi_2 (42 Gew. %) (bezogen auf das eingesetzte Si/Cu-Kombinat)
 HCl : BASF.
 H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

Versuchsführung:

Das Material wurde in E eingeführt und mit einer 1.5 cm starken Sandschicht bedeckt. Nach 3stündiger sorgfältiger H_2 -Spülung bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgefäß auf eine Temperatur von $220^\circ C$ gebracht. Sie entsprach einer Topfotentemperatur von $245^\circ C$. Anschliessend konnte mit der HCl -Einleitung begonnen werden. Das Auftreffen von HCl auf das Material machte sich in einer starken Temperatursteigerung bemerkbar. Sie stieg augenblicklich auf $270^\circ C$ und konnte nur durch Hinzumischen von H_2 zum HCl -Strom zunächst herabgesetzt werden. Die Topfotentemperatur wurde stark herabgesetzt, bis auf $180^\circ C$. Bei dieser Aussentemperatur liess sich dann allein durch Steuerung der HCl -Zufuhr die Reaktionstemperatur auf etwa 240° halten. HCl -Blasengeschwindigkeit: 250 Bl. / min.

Sank die Reaktionstemperatur auf unter $230^\circ C$, so konnte Nebelbildung in dem Auffanggefäß F beobachtet werden, wobei sich schwerer flüchtige Si-Verbindungen kondensierten.

Zur Beendigung des Versuchs wurde die HCl -Zufuhr unterbunden und bei abgestellter Heizung noch 2 Stunden lang mit H_2 gespült.

Aufarbeitung:

Wie unter Abschnitt A, II, 4 und Versuch 9 eingehend beschrieben.

Ergebnis:

10 ml Chlorsilangemisch; davon entfielen auf:

$SiCl_4$: 2.5 ml = 25 Vol. %,

$HSiCl_3$: 6.8 ml = 68 Vol. %,

H_2SiCl_2 -Fraktion (0° -Tension: 299 mm): 0.39 ml = 4 Vol. %, enthält weniger als 30 Vol. % H_2SiCl_2 (entsprechend weniger als 1 Vol. % der Gesamtmenge)

Si_2Cl_6 : 0.3 ml = 3 Vol. %.

Eine Temperung des Si/Cu-Kombinats bei $360^\circ C$ reicht nicht aus, um H-Besetzung des Si zu gewährleisten. Anwesenheit von $CaCl_2$ fördert die Ablösung von $SiCl_2$ -Molekülen so stark, dass nicht mehr genügend HCl zur Bildung von $HSiCl_3$ herangeschafft werden kann, ohne dabei in den Bereich der spontanen Temperatursteigerung zu gelangen.

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Versuchsbedingungen:

Eingesetzt wurde ein Material, das im Reaktionsgefäß nach Versuch 10b bei Anwesenheit von $CaCl_2$ verkupfert worden war. Temperungstemperatur: 400° bis $420^\circ C$.

Versuchsführung wie oben beschrieben. Es wurden Proben aufgefangen, die in den verschiedensten Temperaturbereichen hergestellt worden waren. Dabei konnte beobachtet werden, dass bei Reaktionstemperaturen unterhalb 200°C die Nebelbildung in F erheblich zunahm. Bei 195°C setzte bereits Tropfenbildung in F ein; sank die Temperatur unter 190°C , so tropften direkt schwerer flüchtige Si-Verbindungen in F herab.

Aufarbeitung: wie unter Abschnitt A, II, 4 und Versuch 9 beschrieben.

Ergebnis:

Probe 1: 13 ml Chlorsilangemisch, hergestellt im Temperaturbereich von 166° - 200°C . Davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : 1.5 ml = 11.5 Vol. %

SiCl_4 : 2.9 ml = 22.2 Vol. %

HSiCl_3 : 8.5 ml = 65.5 Vol. %

H_2SiCl_2 -Fraktion (0° -Tension: 361 mm): 0.13 ml = weniger als 1 Vol. %.

Probe 2: 11.5 ml Chlorsilangemisch, hergestellt im Temperaturbereich von 195° - 220°C . Davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : 0.9 ml = 7.8 Vol. %

SiCl_4 : 2.5 ml = 21.8 Vol. %

HSiCl_3 : 8.0 ml = 69.5 Vol. %

H_2SiCl_2 -Fraktion (0° -Tension: 347 mm): 0.4 ml = weniger als 1 Vol. %.

Probe 3: 9.7 ml Chlorsilangemisch, hergestellt im Temperaturbereich von 230° - 240°C . Davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : 0.4 ml = 4.1 Vol. %

SiCl_4 : 2.3 ml = 23.7 Vol. %

HSiCl_3 : 6.6 ml = 68.0 Vol. %

H_2SiCl_2 -Fraktion (0° -Tension: 353 mm): 0.37 ml = 3.8 Vol. %, enthält weniger als 30 Vol. % H_2SiCl_2

Auch eine Temperung des Si/Cu-Kombinats auf 420°C reicht also nicht aus, um eine H-Besetzung des Si zu erlangen.

Geht man mit der Reaktionstemperatur bei der HCl-Reaktion unter 200°C herunter, so nimmt die Si_2Cl_6 -Bildung durch Anlagerung von SiCl_4 an SiCl_2 zu, die SiCl_4 -Ausbeute entsprechend ab. Bei höherer Temperatur überwiegt dagegen die Disproportionierung der SiCl_2 -Moleküle unter Bildung von SiCl_4 .

Da wiederum CaCl_2 zugegen war, wurde die Ablösung der SiCl_2 -Moleküle so stark gefördert, dass nicht genügend HCl mehr zur ausschliesslichen Bildung von HSiCl_3 zur Verfügung stand.

Versuch 12: Zur Herstellung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemischen aus laminarem Si.

Apparatur: Abb. 2.

Reaktionsgefäss: Abb. 5. Aufsteigende HCl -Stromrichtung.

Ausgangsmaterial: Si/Cu , bei 400°C im Reaktionsgefäss (Abb. 5) getempert (Versuch 10b), aus laminarem Si, von CaCl_2 mit DMF befreit.

HCl : BASF.

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

Versuchsführung:

Nachdem die Temperung gemäss Versuch 10b ausgeführt worden war, wurde im Reaktionsgefäss eine Temperatur von 240°C eingestellt und mit der HCl -Einführung begonnen. Der HCl -Strom wurde diesmal aufsteigend geführt, das Thermometer befand sich entsprechend in der untersten Zone des Materials.

Die Reaktion sprang mit dem Auftreffen des ersten HCl sofort an, die Temperatur stieg auf 270°C . Durch Herunterregeln der Heizung und Einregulierung der HCl -Zufuhr liess sich eine Temperatur im Bereich von 230 - 250°C einstellen und bei einer Aussenheizung von nur 190°C allein durch die HCl -Menge steuern. Eine Nebelbildung, wie sie bei der Anwesenheit von CaCl_2 beobachtet wurde, konnte überhaupt nicht festgestellt werden. Blasengeschwindigkeit von HCl : 350 Bl./min. 2 Proben, in verschiedenen Temperaturbereichen hergestellt, wurden in die Stockapparatur überführt und analysiert.

Zur Beendigung des Versuchs wurde bei abgestellter Heizung gründlich mit H_2 gespült.

Aufarbeitung: wie in Abschnitt A, II, 4 und Versuch 9 beschrieben.

Ergebnis:

Probe 1: 22.5 ml Chlorsilangemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 215 - 238°C . Davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : weniger als 0.2 ml
 SiCl_4 : 2.3 ml = 10.2 Vol. %
 HSiCl_3 : 18.5 ml = 82.2 Vol. %
 H_2SiCl_2 : 1.7 ml = 7.5 Vol. %

Probe 2: 14.9 ml Chlorsilangemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 230-255°C. Davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : nicht nachzuweisen
 SiCl_4 : 1.4 ml = 9.4 Vol. %
 HSiCl_3 : 11.2 ml = 75.2 Vol. %
 H_2SiCl_2 : 2.3 ml = 15.4 Vol. %

Abwesenheit von CaCl_2 lässt die katalytische Wirkung des Cu in Bindung mit Si wirksam werden. Es wird nicht alles HCl zur Bildung der SiCl_2 -Moleküle benötigt, so dass H-Besetzung des Si eintreten kann. Eine ausreichende Formierung des Si-Gitters durch Cu scheint allerdings bei einer Temperung des Si/Cu-Kombinats bei 400°C noch nicht erreicht zu sein, was sich am Auftreten von SiCl_4 bemerkbar macht.

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Versuchsbedingungen:

a) Es wurde ein bei 1000°C getempertes Si/Cu-Kombinat (Versuch 10c) in die HCl-Reaktion eingesetzt.
Versuchsführung und Aufarbeitung wie oben beschrieben. Dabei wurden keine neuen Beobachtungen gemacht.

Ergebnis:

16.9 ml Chlorsilangemisch, davon entfielen auf:

Si_2Cl_6 : ---
 SiCl_4 : 3.2 ml = 19.1 Vol. %
 HSiCl_3 : 12.2 ml = 72.1 Vol. %
 H_2SiCl_2 : 1.5 ml = 8.9 Vol. %

Das Auftreten von SiCl_4 zeigt, dass die Verkupferung bei 1000°C nicht geglückt war.

b) es wurde ein bei 580°C getempertes Si/Cu-Kombinat (Versuch 10c) in die HCl-Reaktion eingesetzt.
Versuchsführung und Aufarbeitung, wie oben beschrieben. Neue Beobachtungen konnten nicht gemacht werden.

Ergebnis:

Es wurden 2 Proben, in verschiedenen Temperaturbereichen hergestellt, aufzufangen.

Probe 1: 18.5 ml Chlorsilangemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 220-240°C.

SiCl_4 und Si_2Cl_6 konnten nicht nachgewiesen werden.

Es wurde jedoch eine Substanz isoliert, deren 0°-Tension unter der von SiCl_4 und über der von Si_2Cl_6 lag.

Es handelt sich vermutlich um HSi_2Cl_5 , durch Anlagerung von HSiCl_3 an SiCl_2 gebildet.

HSi_2Cl_5 : 0.5 ml = 2.7 Vol. %

HSiCl_3 : 15.2 ml = 82.2 Vol. %

H_2SiCl_2 : 2.8 ml = 15.2 Vol. %

Probe 2: 14.7 ml Chlorsilangemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 230-255°C.

SiCl_4 und Si_2Cl_6 waren nicht entstanden.

HSi_2Cl_5 : 0.5 ml = 3.4 Vol. %

HSiCl_3 : 11.9 ml = 81.1 Vol. %

H_2SiCl_2 : 2.3 ml = 15.3 Vol. %

SiCl_4 trat nicht mehr auf, entsprechend fehlte Si_2Cl_6 . Damit ist eine ausreichende Temperung des Si/Cu-Kombinats bei einer Temperatur von 580°C gelungen.

Dass damit aber die Ausbeuten an H_2SiCl_2 nicht anstiegen, hängt vermutlich mit dem hohen Grad an Beimengungen im laminaren Si zusammen. Laminare Si enthält auf Grund seiner Darstellung aus techn. CaSi_2 bis zu 55% Verunreinigungen an gewöhnlichem Si, FeSi_2 und unumgesetztem CaSi_2 .

Versuch 13: Darstellung von Si_2Cl_6 aus laminarem Si.

Apparatur: Abb. 1.

Reaktionsgefäß: Abb. 12.

Ausgangsmaterial: Si/ CaCl_2 , hergestellt nach Angaben der Diplomarbeit aus CaSi_2 , vermischt mit Cu-Pulver, entsprechend dem Gew. - Verhältnis Si:Cu = 9:1.

SiCl_4 : tensionsrein, gesammelt aus den bisherigen Versuchen.

Versuchsführung:

Si/ CaCl_2 wurde mit der berechneten Menge Cu-Pulver vermischt und in F (ersetzt durch Reaktionsgefäß Abb. 12) eingeführt, E wurde mit SiCl_4 beschickt und auf einer Temperatur von 20°C gehalten. Nach ausreichender Spülung mit H_2 wurde eine Temperatur im Reaktionsgefäß von 230°C eingestellt und mit der HCl-Einleitung begonnen. In E wurde der HCl-Strom mit SiCl_4 beladen. Blasengeschwindigkeit von HCl: 200-250 Bl./min.

Sobald die Reaktion angesprungen war, wurde die Heizung heruntergeregelt und die Reaktionstemperatur langsam auf 200°C und darunter gesenkt. Unter starker Nebelbildung kondensierten sich die Si_2 -Verbindungen in dem Auffanggefäß unter dem Reaktionsrohr. Das Auffanggefäß unter dem Rückflusskühler wurde auf -80°C gehalten. Die Umsetzung wurde abgebrochen, wenn das SiCl_4 in E vollständig verbraucht war.

Aufarbeitung: Sie geschah wie in Abschnitt A, II, 5 und Versuch 1 beschrieben.

Ergebnis:

Aus dem Rohmaterial der Si_n -Verbindungen liessen sich 65 Vol. % Si_2Cl_6 isolieren. Der Rest bestand aus Si_3Cl_8 und höheren Homologen.

Versuch 14: Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit CH_3Cl .

Apparatur: Abb. 2.

Reaktionsgefäß: Abb. 6.

Ausgangsmaterial: Si/Cu-Kombinat, aus laminarem Si nach Versuch 10c bei 1000°C hergestellt.

CH_3Cl : Farbwerke Hoechst.

Fallentemperaturen: $\text{D}_1, \text{J}, \text{M}$: -80°C (CO_2/Tri)

$\text{D}_2, \text{K}, \text{L}$: Temperatur der flüssigen Luft.

Versuchsführung:

Das Material wurde in E eingeführt und mit einer 2 cm starken Sandschicht bedeckt. Die gesamte Anordnung wurde sorgfältig mit H_2 gespült und das Reaktionsgefäß langsam auf 300°C erhitzt.

CH_3Cl wurde einer Bombe entnommen und über ein 1 m langes ($\varnothing 15 \text{ mm}$), mit P_2O_5 und Glaswolle beschicktes Glasrohr geführt, um H_2O vollständig zu entfernen.

Sobald die Temperatur auf 300°C eingestellt war, konnte mit der Einleitung von CH_3Cl begonnen werden. Es wurde mit aufsteigender CH_3Cl -Führung gearbeitet. Blasengeschwindigkeit 300 Bl./min. Das Einsetzen der Reaktion machte sich wie bisher an einer Temperatursteigerung bemerkbar. Sie stieg auf 330°C und konnte nach Herunterregeln der Heizung durch Steuerung der CH_3Cl -Zufuhr auf 300°C gehalten werden. Hier, wie bei der Umsetzung mit HCl machte sich die Empfindlichkeit der Si/Cu-Kombinate dadurch bemerkbar, dass Änderungen des CH_3Cl -Stroms sofort zu einer Veränderung der Temperatur führten, unabhängig von der eingestellten Heizung, die um 30 - 50°C tiefer lag als die Reaktionstemperatur.

Bei 300°C hatte sich eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit eingestellt.

Zur Beendigung des Versuchs wurde die CH_3Cl -Zufuhr geschlossen und die gesamte Anordnung wiederum gründlich mit H_2 gespült.

Aufarbeitung:

Die geschah wie unter Abschnitt A, II, 7 beschrieben durch isotherme Destillation.

Die Abtrennung von CH_3Cl gelang mit gutem Erfolg durch „gedrosselte Verdampfung zur fraktionierten Kondensation“. Dabei passierte das Material ein U-Rohr, das durch ein Bad auf -110° bis -90°C gekühlt war. Dadurch wurden alle Methylchlorsilane und Chlorsilane zurückgehalten.

Bei der anschliessenden „isothermen Destillation auf Rückstand“ wurde im ersten Durchgang bei einer Dephlegmatortemperatur von 9°C und einer Heizbadtemperatur von 24°C bis auf einen Kompensationsdruck von 95 mm destilliert. Es hinterblieb tensionsreines $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Im zweiten, dritten und vierten Durchgang wurden jeweils Zwischenfraktionen erhalten, die erneut der Destillation unterworfen wurden. Man erhielt wiederum tensionsreines $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

Eine mittlere Fraktion (0°-Tension: 75 mm) enthielt alles SiCl_4 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und CH_3SiCl_3 , während die Spitze aus HSiCl_3 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bestand.

HSiCl_3 liess sich leicht durch isotherme Destillation auf Rückstand aus der Spitze isolieren.

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ wurde, um sicher zu sein, dass kein CH_3Cl mehr vorhanden war, erneut in einem Reaktionsgefäss (Abb. 8d) durch ein auf 300°C erhitztes Si/Cu-Kombinat geleitet. Anschliessend liess es sich tensionsrein destillieren.

SiCl_4 , im Gemisch mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und CH_3SiCl_3 , wurde durch Bildung einer Pyridin-Additionsverbindung nachgewiesen, indem auf das Gemisch gereinigtes, tensionsreines Pyridin aufkondensiert und nach dem Auftauen festgestellt wurde, ob sich die in Pyridin unlösliche Additionsverbindung gebildet hatte. Die Methylchlorsilane geben keine unlösliche Additionsverbindung.

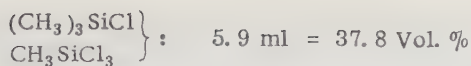
Ergebnis:

Es wurden 2 Proben bei verschiedenen Temperaturbereichen aufgefangen.

Probe 1: 15.6 ml Gemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 290-310°C. Davon entfielen auf:

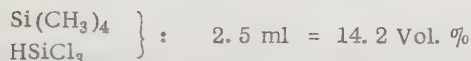
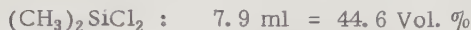
SiCl_4 : Liess sich nicht nachweisen

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: 7.2 ml = 46.2 Vol. %



Probe 2: 17.8 ml Gemisch, hergestellt in einem Temperaturbereich von 340-360°C. Davon entfielen auf:

SiCl_4 : nicht quantitativ bestimmt, aber gut nachgewiesen.



Wenn man bei genügend tiefer Temperatur umsetzt, tritt SiCl_4 also nicht auf.

Weitere Ergebnisse bei Veränderung der Bedingungen:

Eingesetzt wurde ein Si/Cu-Kombinat, das bei einer Temperatur von 580°C gemäss Versuch 10c hergestellt worden war.

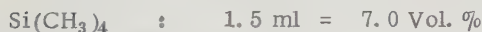
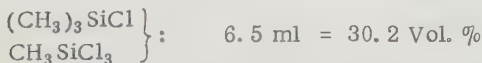
Versuchsführung und Aufarbeitung des Materials geschahen wie oben beschrieben. Neue Beobachtungen wurden dabei nicht gemacht.

Ergebnis:

Es wurde nur eine Probe aufgefangen, die in einem Temperaturbereich von 280-310°C hergestellt war.

21.5 ml Gemisch, davon entfielen auf:

SiCl_4 : liess sich als Pyridin-Additionsverb. nicht nachweisen



Der Rest entfiel auf noch enthaltenes CH_3Cl , das aus der Spitze abgetrennt wurde.

SiCl_4 und HSiCl_3 waren nicht gebildet worden.

Versuch 15: Umsetzung von Si/Cu-Kombinaten aus laminarem Si mit CH_3Cl und HCl .

Apparatur: Abb. 2.

Reaktionsgefäß: Abb. 6.

Ausgangsmaterial: Si/Cu-Kombinat, aus laminarem Si nach Versuch 10c bei einer Temp. von 580°C hergestellt.

CH_3Cl : Farbwerke Hoechst.

HCl : BASF.

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

Fallentemperaturen: $\text{D}_1, \text{J}, \text{M}$: -80°C (CO_2/Tri)

$\text{D}_2, \text{K}, \text{L}$: Temp. der flüssigen Luft.

Versuchsführung:

Das Material wurde in E eingeführt und die gesamte Anordnung bei Zimmertemperatur sorgfältig mit H_2 gespült. Nach Anheizen auf eine Temperatur von 270°C wurde mit der gleichzeitigen Einleitung von CH_3Cl und HCl begonnen. (CH_3Cl wurde zusätzlich in die HCl -Einleitgruppe eingeführt). Die Reaktion sprang sofort an und machte sich in einer erheblichen Temperatursteigerung bemerkbar. Herunterregeln der Aussenheizung und Neueinstellung der Gaseinleitung liess die Temperatur wieder auf 270°C einstellen. Blasengeschwindigkeit: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$: je 250 Bl./min. Dieser Gasstrom erlaubte es, eine Reaktions-temperatur von 270°C aufrecht zu erhalten.

Zur Beendigung des Versuchs wurde bei abgestellter Heizung die gesamte Versuchsanordnung gründlich mit H_2 gespült.

Aufarbeitung:

wie in Abschnitt A, II, 7 und Versuch 14 eingehend beschrieben.

Ergebnis:

Es wurde eine Probe aufgefangen, die in einem Temperaturbereich von 270 - 290°C hergestellt worden war.

23 ml Gemisch, davon entfielen auf:

SiCl_4 : liess sich gut als Pyridin-Additionsverb. nachweisen

$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$: 6.3 ml = 27.4 Vol. % (0°-Tension: 48 mm)

$\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \\ \text{CH}_3\text{SiCl}_3 \end{array} \right\}$: 14.7 ml = 64.0 Vol. % (0°-Tension: 67 mm)
 SiCl_4

$\left. \begin{array}{l} \text{Si}(\text{CH}_3)_4 \\ \text{HSiCl}_3 \end{array} \right\}$: 2 ml = 8.7 Vol. %.

Eine deutliche Verschiebung zu Gunsten der Mittelfraktion war festzustellen. Die 0°-Tension lag dabei weitgehend auf der Seite des erwarteten CH_3SiCl_3 (CH_3SiCl_3 : 0°-Tension: 59 mm; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$: 79 mm, SiCl_4 : 80 mm).

B. Über eine Graphit-Modifikation des Siliciums

I. Theoretischer Teil und Beschreibung der Ergebnisse

1. Allgemeines

a. Über das Verhalten von Si und Si/Metall-Phasen gegenüber Säuren

Elementares Si löst sich in geschmolzenem $Al^{26)}$, $Zn^{27)}$, $Ag^{28)}$ und $Au^{29)}$ und ist aus den erstarrten Schmelzen durch „Weglösen“ der Metalle wieder in freier Form erhältlich, aus Zn z. B. in Form von Nadeln und aus Al in Form grosser Blätter. Verunreinigungen des eingesetzten Si gehen dabei in das lösende Metall. Man kann so Si durch Umkristallisieren reinigen oder auch in feinverteilter Form gewinnen, in der Art, wie sich etwa Skelett-Ni aus Ni/Al gewinnen lässt („Raney-Nickel“). (Vgl. auch Au/Ag-Scheidung).

Ausser durch die Kombination $HNO_3/HF/H_2O$ wird solches Si von keiner Säure abgebaut. Zwar ist anzunehmen, dass die an seiner Oberfläche vorhandenen Koordinationslücken bei Einwirkung von H_2O eine — naturgemäss sehr geringfügige — Besetzung mit H_2O erfahren. Zum Abbau des Si-Gitters reichen aber erst höhere OH-ionen-Konzentrationen aus. Heisse 30proz. NaOH löst jedes derartige „gewöhnliche“ Si.

Aus Si/Metall-Phasen, die man aus Si mit einer Reihe anderer Metalle als der oben genannten gewinnen kann, lässt sich das Si durch Weglösen der Metalle mit Säuren elementar nicht wiedererhalten. Es erscheint daraus — soweit diese Systeme überhaupt durch Säuren angreifbar sind — in Form von Verbindungen, insbesondere Si-H-Verbindungen wieder. Danach schien das Si in diesen Systemen als anionischer Bestandteil zu fungieren, und man bezeichnete sie daher als Silicide und rechnete sie zu den salzartigen Verbindungen, unbeschadet ihres meist metallischen Charakters.

b. Über das Verhalten von Si/Metall-Phasen gegenüber H_2O

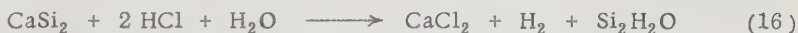
Einige dieser Silicide reagieren schon mit H_2O , insbesondere die der Alkali-Metalle³⁰⁾ und der eigentlichen Erdalkali-Metalle^{31, 32)}. Dabei entwickelt sich H_2 , und das Si geht in $Si(OH)_4$ über, weil etwa entstehende Si-H-Verbindungen hydrolysiert und Si-Si-Bindungen durch das aus dem metallischen Bestandteil gebildete Alkali- bzw. Erdalkali-hydroxyd aufgespalten werden. Bei Anwendung von HCl/H_2O anstelle von H_2O allein erhält man mit steigender HCl-Konzentration zunehmende Mitentwicklung von Silanen³³⁾, die sich leicht zu erkennen geben, da sie selbstentzündlich sind und mit Luft unter scharfem, hartem, eigentümlichem Krachen und hellem Aufblitzen reagieren, eine Erscheinung, die wir im folgenden „Funken“ nennen wollen. Am bekanntesten ist in dieser Hinsicht

das Verhalten von Mg_2Si gegenüber $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$.

In keinem der Fälle, in denen Silane entstehen, ist bisher das Auftreten nur eines einzelnen Silans, etwa nur von SiH_4 , nachgewiesen. Meist entstehen daneben auch höhere Silane in noch undurchsichtiger Reaktion. Eine eingehende und zusammenhängende Untersuchung des Verhaltens von Si/Me-Phasen gegenüber Säuren steht noch aus.

c. Über die besonderen Verhaltensweisen von CaSi_2

Das eigentümlichste Verhalten unter den Si/Metall-Systemen zeigte das CaSi_2 von F. WÖHLER²¹⁾. Hieraus erhielt man bei der Behandlung mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ gelb, weiss oder orange gefärbte Produkte, welche neben H auch O an Si gebunden enthielten. Ihre Farbe war abhängig von der Konzentration der angewandten Salzsäure. H. KAUTSKY²²⁾, der sich am eingehendsten mit diesen Produkten befasst hat, nannte die weisse Verbindung, welche er selbst bei Einwirkung von $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ auf CaSi_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ erstmals erhielt:



und für welche er die Bruttoformel $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ nachwies, „Siloxen“. F. WÖHLER²¹⁾ hatte das von ihm aus CaSi_2 mit starker Salzsäure erhaltene orangefarbene Produkt „Silikon“ genannt, ein Name, der inzwischen zur Benennung technischer Produkte herangezogen worden ist. Wir bezeichnen im folgenden die Produkte, welche gelb bis orange gefärbt aus CaSi_2 mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ unter weniger vorsichtigen Bedingungen, als sie von H. KAUTSKY angewandt wurden, entstehen, als „Luteokone“, um nicht immer „gelbes bzw. orangefarbenes Silikon nach WÖHLER“ sagen zu müssen.

Die genauere Überprüfung der angeführten Verhältnisse führte uns zu dem Schluss, dass CaSi_2 weniger als Silicid denn als intermetallische Phase aufzufassen ist, in welcher Si und Ca „quasi“ elementar bzw. in metallischer Bindung nebeneinander vorliegen.

Die nach der Diplomarbeit¹⁾ unter Entwicklung von 2 Grammäquivalenten H je „Mol“ CaSi_2 erfolgende Bildung einer Verbindung $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ aus CaSi_2 mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ¹⁾ (16) lehrt, dass CaSi_2 mehr als intermetallische denn als silicidische Phase anzusehen ist. Bei der Umsetzung reagiert die Komponente Ca so, wie elementares Ca reagieren würde, nämlich unter Entwicklung von H_2 und Bildung von CaCl_2 ($\text{Ca} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$), während die Si-Komponente in einer Form erhalten werden muss, in welcher sie, wie die Bildung von $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ zeigt, auf 2 Atome Si 1 Molekül H_2O anzulagern vermag.

Diesen Schluss zogen weder H. KAUTSKY^{22,23,24,25)}, der seine Lebensarbeit der Aufklärung der Struktur des Siloxens widmete, noch neuere Bearbeiter wie G. SCHOTT u. D. NAUMANN²⁰⁾, welche sich bemühten, doppelte Umsetzungen des als Silicid angesehenen CaSi_2 zustande zu bringen.

2. Darstellung eines „Si-Graphits“

a. Über das Verhalten von CaSi_2 gegenüber gasförmigem HCl

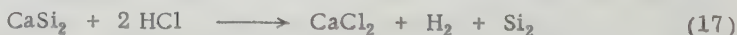
Wir wiesen in der Diplomarbeit¹⁾ nach, dass CaSi_2 bei Wasserausschluss wie ein Nebeneinander von Ca und Si reagiert, wobei es uns gelang, eine bis dahin unbekannte Form von Si zu finden, welche wir wegen ihrer blättchenförmigen Struktur „laminares Silicium“ oder „2-D-Silicium“ nannten, das von H_2O anfangs unter H_2 -Entwicklung etwas angegriffen wird (wohl unter Abbau vorhandener Si-H-Bindungen), dann aber gegenüber H_2O beständig ist. Dagegen wird es von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ vollständig zu $\text{Si}(\text{OH})_4$ abgebaut, eine Erscheinung, die man beim gewöhnlichen 3-D-Silicium nicht beobachtet, da offensichtlich Si-Gitter mit dreidimensional vernetzten Si-Atomen erst von 30proz. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ abgebaut werden können.

Unser 2-D-Silicium zeigte also (vgl. oben) kein H_2O -Anlagerungsvermögen, wie wir es in Anbetracht der Siloxen-Bildung nach H. KAUTSKY erwartet hatten. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass mit dem Si, wie es von uns aus CaSi_2 mit gasförmigem HCl bei 200°C in Freiheit gesetzt wurde, bereits eine Veränderung (teilweise Vernetzung) vor sich gegangen war, die ihm das Anlagerungsvermögen für H_2O genommen hatte. Daher bemühten wir uns, die Umsetzung von CaSi_2 mit HCl bei tieferer Temperatur als 200° vorzunehmen, was uns auch gelang.

b. Über das Verhalten von CaSi_2 gegenüber HCl in flüssigen Reaktionsmedien

Dabei waren wir weiterhin bestrebt, unter Ausschluss von H_2O zu arbeiten und nur in solchen Reaktionsmedien umzusetzen, von denen anzunehmen war, dass sie sich nicht wie H_2O an „Si₂“ anzulagern vermögen. Es gelang uns so, in flüssigem $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ^{†)} bereits oberhalb 70°C ein goldbraunes Silicium in Blättchenform freizusetzen, welches mit H_2O keine H_2 -Entwicklung gab und H_2O zwar nicht spontan anlagerte, wohl aber bei Anwesenheit von $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ wie im Falle der Siloxen-Bildung nach H. KAUTSKY.

Damit war der Vorgang der $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ -Bildung aus CaSi_2 (16) in die zu fordernden beiden Stufen einer Freisetzung (17) und einer H_2O -Besetzung (18) von Si zerlegt:



[†] Me = CH_3

Zugleich war eine neuartige Form des Si gewonnen, welche wir in Anbetracht ihrer graphitischen Blättchenform und in Anbetracht der im Ausgangsmaterial CaSi_2 präformierten zweidimensionalen, mit Ca-Netzebenen alternierenden Si-Schichten als Graphit-Modifikation des Siliciums auffassen („Silico-Graphit“, „Si-Graphit“), im Gegensatz zu der bisher allein bekannten gegenüber $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ völlig beständigen Diamant-Modifikation („Silico-Diamant“, „Si-Diamant“).

c. Über die Rolle des Reaktionsmediums

Entscheidend für das Gelingen der Versuche war, dass im $\text{Si}(\text{OMe})_4$ ein Reaktionsmedium gefunden wurde, in welchem HCl bei wesentlich tieferer Temperatur mit CaSi_2 reagiert als freies HCl . Da HCl in H_2O schon unterhalb von 0°C lebhaft mit CaSi_2 (unter letztlicher Bildung von Siloxen) reagiert, nehmen wir an, dass die erhöhte Reaktionsfähigkeit auf die Verstärkung der Polarisierung der HCl -Molekel durch H_2O zurückzuführen ist. Es war die Frage, inwieweit auch substituiertes H_2O eine genügende Polarisierung hervorzurufen vermochte. $\text{Et}_2\text{O}^{+)}$ tut dies bis zu seinem Siedepunkt nicht²⁰⁾, ebensowenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (Versuch 3). Me_3SiOEt wurde nicht versucht. Dagegen erwies sich $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (oberhalb 90°C) und noch besser $\text{Si}(\text{OMe})_4$ (oberhalb 70°C) als geeignet (Versuch 2 und 4). Auch in Dimethylformamid (DMF) ergab sich bei tieferer Temperatur (oberhalb 90°C) Reaktion (Versuch 1), doch war dessen Spaltung in Me_2NH und CO nicht zu verhindern. Wir hätten sonst dieses Reaktionsmedium vorgezogen, weil es auch als Lösungsmittel für CaCl_2 eine nachfolgende Befreiung des Si vom gleichzeitig gebildeten CaCl_2 erleichtert hätte¹⁾.

d. Zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OMe})_4$

Suspendierte man CaSi_2 in $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und leitete unter gutem Rühren HCl hindurch, so beobachtete man bei einer Temperatur von 70°C eine erste Farbveränderung des bleigrauen, metallisch glänzenden CaSi_2 : das Material färbte sich oberflächlich braun. Unterbrach man das Rühren, so erschien auch nach Absitzen der Hauptmenge des CaSi_2 am Boden die darüber befindliche Suspension dunkelbraun (Versuch 4).

Bei einer Temperatur von 100°C war eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Das Produkt färbte sich zunehmend goldbraun und ging in Blättchenform über. Das mitentstehende CaCl_2 machte sich sichtbar nur in einer starken Volumenzunahme des suspendierten Materials bemerkbar. Nach etwa 6 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Die H_2 -Entwicklung, die anfangs auch nach Unterbrechen des HCl -Stroms deutlich sichtbar war, hatte aufgehört. Nach Abschalten des Magnetrührers saßen die Reaktionsprodukte ab, wobei sich gewöhnliches Si, FeSi_2 und unumgesetztes CaSi_2 in der untersten Schicht sammelten.

¹⁾ $\text{Et} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5$

Die Isolierung des Umsetzungsprodukts setzte einige Feststellungen über sein Verhalten voraus. Vor allem war auf Empfindlichkeit gegenüber H_2O und O_2 zu prüfen.

3. Eigenschaften des „Si-Graphits“

a. Stabilität gegenüber O_2

Liess man nach der Umsetzung von CaSi_2 mit HCl durch die gebildete Suspension in $\text{Si}(\text{OMe})_4$ einen Strom von O_2 treten, so wurde keine Veränderung des Materials festgestellt, auch wenn der Versuch über 15 Stunden lang lief (Versuch 5). Die goldbraunen Blättchen blieben in der Suspension vollständig erhalten. Eine vor und nach der O_2 -Behandlung durchgeführte Si-Bestimmung (Hydrolyse mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) ergab die gleichen H_2 -Mengen. Es hatte also keinerlei Oxydation stattgefunden, ein Ergebnis, das mit obiger Beobachtung übereinstimmte. Auch Anwesenheit von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ führte zu keinerlei Reaktion.

b. Stabilität gegenüber H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Die Untersuchung wurde wie zuvor bei Anwesenheit des Reaktionsmediums $\text{Si}(\text{OMe})_4$ durchgeführt. Nachdem etwa gelöstes HCl durch reichliches Spülen mit H_2 bei 120°C entfernt worden war, wurde mit $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1) versetzt. Der Zusatz von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ war notwendig, um homogene Mischung mit dem Reaktionsmedium zu erzielen. Dabei konnte im Verlaufe von 15 Stunden keine sichtbare Veränderung am goldbraunen Material wahrgenommen werden. Ein Übergang der Blättchen in grün-gelbe wäre zu erwarten gewesen, wenn sich H_2O angelagert hätte (vgl. folgende Abschnitte). Auch eine H_2 -Entwicklung war nur in ganz verschwindendem Masse zu beobachten. Eine vor und nach der Untersuchung durchgeführte Hydrolyse erbrachte die gleiche Wasserstoffmenge; eine Oxydation war mit anderen Worten nicht eingetreten (Versuch 6).

Somit war weder mit H_2O noch mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ Reaktion eingetreten, und H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ konnten zur Befreiung des Umsetzungsproduktes von beigemischtem CaCl_2 in Betracht gezogen werden (vgl. B, I, 3, i).

c. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und O_2

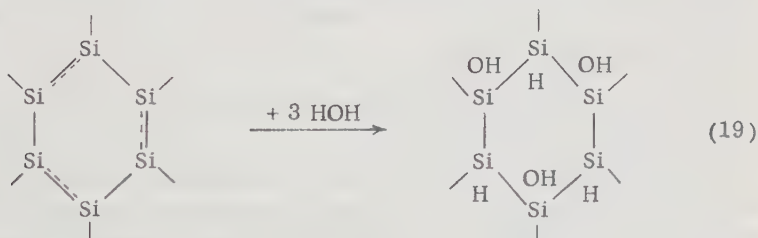
Die Stabilität des Umsetzungsprodukts gegenüber O_2 überraschte sehr, da eine Probe des Materials an Luft gebracht sich alsbald veränderte. Die anfangs goldbraunen Blättchen wurden gelb und erschienen nach ca. 8 Tagen weiss. Eine Behandlung dieser Probe mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ gab nur noch wenig H_2 , ein Zeichen dafür, dass praktisch alles Si in die Oxydationsstufe des SiO_2 übergegangen war.

Versetzte man die Aufschlammung des Reaktionsproduktes in $\text{Si}(\text{OMe})_4$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) und leitete O_2 hindurch, so verfärbte sich das Material und ging im Laufe von 15 Stunden unter Verschwinden der Blättchenstruktur in ein grün-gelbes Produkt über (Versuch 7). Eine Hydrolyse vor und nach der Behandlung ergab fast den gleichen Oxydationswert. Die nach der Behandlung ermittelten H_2 -Werte lagen etwas tiefer, ein Hinweis, dass eine geringe Oxydation eingetreten war.

Dass es sich bei dem gelben Reaktionsprodukt um luteokon-ähnliches Material handelte, zeigte die Umsetzung mit Br_2 , die zu Bromsiloxen-Derivaten führte, wie — ausser an der eintretenden HBr -Entwicklung — an den violett gefärbten Hydrolyse-Produkten, wie sie H. KAUTSKY ²²⁾ beschrieb, zu erkennen war.

Damit stand fest, dass bei der Befreiung des Si-Graphits von CaCl_2 mit geeigneten Lösungsmitteln nach Möglichkeit unter Luftausschluss gearbeitet werden musste, um das Material einwandfrei zu isolieren.

O_2 katalysiert nach Vorstehendem die Anlagerung von H_2O an den Si-Graphit:



wahrscheinlich infolge Mitwirkung bei der Entkoppelung der s-Elektronen.

d. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von HCl und H_2O

Zu einem gleichen Ergebnis wie bei der Einwirkung von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ kamen wir, als wir den Si-Graphit im Reaktionsmedium $\text{Si}(\text{OMe})_4$ mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ behandelten, wobei wiederum $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ als Lösungsvermittler zugegen war. Das Material, anfangs goldbraun gefärbt, zeigte alsbald unter Verschwinden der Blättchenstruktur einen deutlichen Farbumschlag nach gelb-grün, wobei keine H_2 -Entwicklung wahrnehmbar war. Die Reaktion verlief also ohne Oxydation des Si, ein Ergebnis, das auch durch die Hydrolyse bestätigt wurde (Versuch 8).

Dass es sich bei dieser Reaktion wiederum wie im Falle der Einwirkung von $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ um eine Anlagerung von H_2O an Si zu luteokon-ähnlichen Produkten handelte, wurde in gleicher Weise wie dort über Bromsiloxene nachgewiesen.

Mit dieser Anlagerung von H_2O an das primär gebildete Si bei Anwesenheit von HCl war erwiesen, dass dem HCl bei der Wöhlerschen Reaktion ²¹⁾ eine doppelte Rolle zukam: 1. Bindung von Ca als CaCl_2 und 2. Katalyse der H_2O -Anlagerung an Si.

Für die Isolierung des Si stand damit fest, dass Säurespuren dabei zu vermeiden waren.

e. Stabilität gegenüber NH_3

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Umsetzungsprodukt gegenüber H_2O stabil war, war ein gleiches Verhalten gegenüber NH_3 zu erwarten. Diese Annahme konnte voll bestätigt werden. Leitete man nach sorgfältiger Entfernung von HCl gasförmiges NH_3 durch die Suspension des Si-Graphits in $\text{Si}(\text{OMe})_4$, so konnte ausser einer starken Volumenzunahme der Suspension - hervorgerufen durch die Bildung von $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ - keinerlei augenscheinliche Veränderung wahrgenommen werden. Die gold-braunen Blättchen blieben als solche erhalten. Dieses Ergebnis wurde durch die Hydrolyse vor und nach der NH_3 -Behandlung bestätigt, die jeweils die gleiche H_2 -Menge ergab (Versuch 9). Auch flüssiges NH_3 greift den Si-Graphit nicht an.

f. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_4Cl und NH_3

Es ist bemerkenswert, dass Anwesenheit von NH_4Cl eine sichtbare Veränderung des Si-Graphits bei der Einwirkung von NH_3 katalysiert (Versuch 10). Das Material färbte sich im Laufe von 15 Stunden unter Verschwinden der Blättchenstruktur grün-gelb. Die Hydrolyse zeigte an, dass es sich nur um eine Anlagerung von NH_3 handeln konnte, da sich der Oxydationswert nicht änderte. Damit ist ein dem Siloxen analoges "Silazen" wahrscheinlich gemacht. Die Verbindung wurde von uns noch nicht isoliert. Eine weiterführende Untersuchung steht noch aus und soll im Zusammenhang mit der Reindarstellung der Calciumsilicide CaSi_2 (I) u. CaSi_2 (II) ¹⁾ geschehen.

g. Veränderung bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und O_2

Liess man durch die sorgfältig von HCl befreite Suspension von Si-Graphit in $\text{Si}(\text{OMe})_4$ einen Strom von NH_3 und O_2 treten, so fand alsbald wiederum eine merkliche Veränderung des Produktes statt. Die Farbe schlug im Laufe von 15 Stunden unter gleichzeitigem Verschwinden der Blättchenstruktur in zitronengelb um. Diese Veränderung war in Analogie zum Verhalten bei H_2O und O_2 zu erwarten (Versuch 11). Die Hydrolyse führte zu einem Oxydationswert, der etwas

tiefen lag als vor der Behandlung mit NH_3/O_2 , ein Zeichen dafür, dass geringe Oxydation des Reaktionsproduktes eingetreten war. Liess man die Einwirkung von NH_3/O_2 auf die Suspension über 24 Stunden andauern, so sank der Oxydationswert weiter.

Da keine weiteren Reaktionsmöglichkeiten bestehen, dürfte es sich wiederum um die Bildung eines siloxen-analoges Silazens gehandelt haben. O_2 erwies sich auch in diesem Falle als Katalysator für die Anlagerung, hier von H-NH_2 , an den Si-Graphit.

h. Verhalten bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und H_2O

Während H_2O und NH_3 für sich allein angewandt den Si-Graphit nicht veränderten, trat mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Ausschluss von HCl) unter lebhafter H_2 -Entwicklung Oxydation bis zum $\text{Si}(\text{OH})_4$ ein (Versuch 12).

Diese Reaktion diente uns zur Gehaltsbestimmung des Si-Graphits neben seinen mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht reagierenden Verunreinigungen (vgl. Abschnitt 1). 4 Äquivalente H müssen dabei auf 1 Äquivalent Si-Graphit in Freiheit gesetzt werden: $\text{Si} + 4 \text{HOH} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2$.

Zugleich diente die pro Mol Ausgangs- CaSi_2 von dem daraus gemessenen Si-Graphit entwickelte Äquivalentmenge H dieser Umsetzung ($\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.7$) als Vergleichswert bei den Hydrolysen der Umsetzungsprodukte mit H_2O , O_2 , NH_3 , HCl usw. Denn ein Vergleich der in den letzteren Fällen entwickelten H_2 -Mengen mit der H_2 -Menge des unbehandelten Si-Graphits zeigte dabei an, ob sich der Oxydationswert des Si bei der Umsetzung verschoben hatte oder nicht, d. h. ob Oxydation stattgefunden hatte oder nicht. Dass der gefundene CaSi_2/H_2 -Wert nicht 1 : 4, sondern 1 : 3.7 betrug, kann dadurch erklärt werden, dass entweder die Umsetzung von CaSi_2 mit HCl nur zu 93% verlief oder dass 7% des Si-Graphits bei der Darstellungstemperatur schon in gewöhnliches Si übergingen (vgl. Abschnitt 1), das mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht mehr reagiert.

i. Über die Befreiung des Si-Graphits von Reaktionsmedium und CaCl_2

Nachdem so eine Klärung der Verhaltensweisen der neuen Si-Form herbeigeführt war, konnte an die Isolierung des Si-Graphits gedacht werden (Versuch 13). Da der als Reaktionsmedium eingesetzte Kieselsäureester $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und das bei der Umsetzung von CaSi_2 mit HCl neben Si-Graphit entstandene CaCl_2 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ löslich sind, wurde die gesamte Suspension in eisgekühltem abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aufgenommen und nach einigem Stehenlassen abfiltriert. Das Aufschlämmen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hatte auch den Vorteil, dass die goldbraunen Blättchen des „Si“ sich sehr leicht suspendieren liessen, während die Beimengungen an Si, FeSi_2 und CaSi_2 sich grossenteils am Boden des Kolbens sammelten. So konnte eine gewisse

Abtrennung des „Si“ von seinen Beimengungen erreicht werden. Nach mehrfachem Wiederholen dieser Operation wurde mit abs. Äther nachgespült und das Si im Hochvakuum vom Äther befreit. Diese Behandlung liess sich so führen, dass kein Ca mehr im wässrigen Auszug des von Äther befreiten Materials nachzuweisen war. Zurück blieben bei dieser Prozedur gold-braune Blättchen von graphitischer Beschaffenheit, über deren Eigenschaften in Abschnitt I berichtet wird.

k. Über die Farbigkeit der Anlagerungsprodukte des Si-Graphits

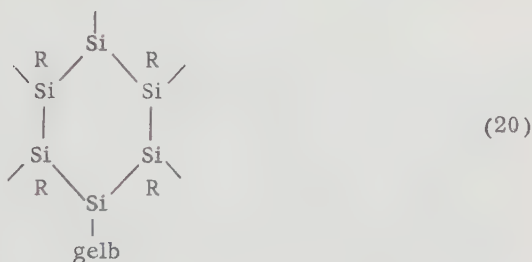
Ein schwieriges Problem stellt noch die Farbigkeit der Anlagerungsprodukte des Si-Graphits dar. Während das Siloxen $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ nach KAUTSKY rein weiss ist, waren die Produkte, die wir erhielten, gelb bis gelb-grün, auch wenn wir genau die KAUTSKYschen Bedingungen einhielten. Dies mag daher rühren, dass wir im Gegensatz zu KAUTSKY kein besonders hergestelltes und ausgesuchtes CaSi_2 verwendeten, sondern ein technisches Produkt, welches wir als aus zwei chemisch verschiedenen CaSi_2 -Formen aufgebaut charakterisieren konnten¹⁾. Es wäre nun denkbar, dass aus dem CaSi_2 (I) ein weisses und aus dem CaSi_3 (II) ein gelbes Produkt entsteht. Dafür spräche, dass die Zusammensetzung des technischen Produkts, welches wir in Händen hatten, durch Umschmelzen unter CaCl_2 in Richtung CaSi_2 (I) verschoben werden konnte. Die dabei anfallenden Hydrolyseprodukte mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ waren in der Tat viel heller gefärbt. Die Gewinnung von CaSi_2 (I) - freiem CaSi_2 (II) konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht in Angriff genommen werden.

Wie sich der Unterschied zwischen den beiden CaSi_2 -Formen erklärt, ist noch nicht klargestellt. Am naheliegendsten wäre es, den Unterschied auf eine intermetallische - CaSi_2 (I) - und eine silicidische Form - CaSi_2 (II) - des „Calciumdisilicids“ CaSi_2 zurückzuführen.

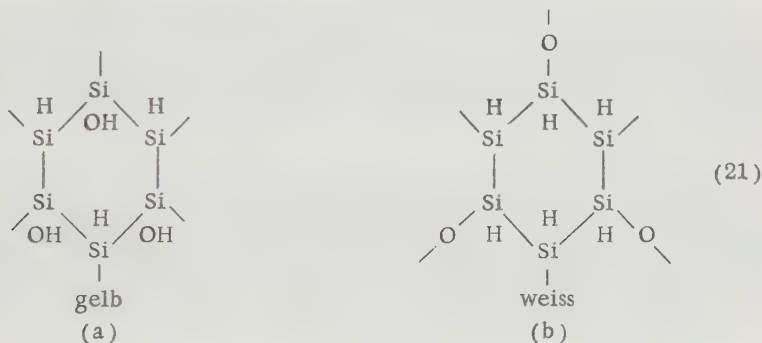
Erschwerend kommt hinzu, dass das Produkt nach KAUTSKY unter $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ gelb wird, wobei sich H_2 entwickelt, und dass Produkte, mit starker HCl hergestellt, von vornherein gefärbt sind, was möglicherweise, aber nicht unbedingt auf Oxydation zurückgeht. Es scheint sich hierbei um einen anderen, der Halogenierung mit Brom (vgl. Abschnitt c) vergleichbaren farbvertiefenden Effekt zu handeln als den, welchem das aus CaSi_2 direkt entstehende Produkt seine Farbe verdankt.

Einen wichtigen Hinweis erhielten wir durch die Diplomarbeit von A. DENK^{4c)}, welchem die Darstellung von $(\text{MeSi})_x$ und $(\text{PhSi})_x$ gelungen ist, Verbindungen, welche ebenfalls gelb gefärbt sind, ohne dass, wie im obigen Falle, Halogen anwesend ist und die Oxydationsstufe in Zweifel stehen könnte.

Für diese Verbindungen $(\text{RSi})_x$ kommt gemäss der Darstellung durch Halogen-entzug aus RSiX_3 nach unseren bisherigen Kenntnissen nur eine Konstitution gemäss



in Frage, die ganz der von uns angenommenen Struktur des — ebenfalls gelben — Anlagerungsprodukts $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ von H_2O an den Si-Graphit entspricht (21a). Dagegen hat H. KAUTSKY für das von ihm auf direktem Wege



aus CaSi_2 und $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ gewonnene Siloxen $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$ die Konstitution (21b) nachgewiesen. Somit läge der Farbunterschied in einer verschiedenen Struktur der beiden „Siloxene“ $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}$, wobei die Form (21b) die stabilere Anordnung sein dürfte, in welche die Form (21a) durch Umlagerung überzugehen vermag.

In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von G. URRY⁴¹⁾ von besonderem Interesse, dem es gelang, ein farbloses Si_6Cl_6 und daraus durch Hydrierung ein Si_6H_6 darzustellen — die Originalarbeit liegt in der Literatur noch nicht vor —.

1. Eigenschaften und Verhalten des CaCl_2 -freien Si-Graphits

Der nach B, I, 3, i isolierte, CaCl_2 -freie Si-Graphit besitzt goldbraune Farbe, die allerdings, falls das Material nicht in einer Ampulle im Hochvakuum abgeschmolzen wird, auf Grund der Anlagerung von H_2O und anschliessender Oxydation in gelb und nach ca. 14 Tagen an der Luft in weiss übergeht. Wir hielten

das Produkt unter N_2 verschlossen, wobei es sich nur wenig veränderte.

Es ist von graphit-ähnlicher Beschaffenheit und schmiert (fühlt sich fettig an), wenn man es zwischen den Fingern zerreibt.

Seine Oberfläche ist gross, was daraus hervorgeht, dass es auch nach sorgfältigem Abpumpen im Hochvakuum nicht von den letzten Spuren Äther und Alkohol bei $100^\circ C$ befreit werden konnte. Die thermische Behandlung ergab stets einen Glühverlust bis zu 12%, wobei keine Chlorsilane entwichen (Versuch 14). Beim Erhitzen bis auf $700^\circ C$ (Temperatur der dunklen Rotglut) verlor es die Fähigkeit, H_2O anzulagern, wie zu erwarten war. Mit H_2O behandelt, zeigte dieses Produkt keine H_2 -Entwicklung. Ebenso liess es sich von NH_3/H_2O erwartungsgemäss nicht mehr angreifen. Der Si-Graphit war in gewöhnliches 3-D-Silicium (Si-Diamant) übergegangen. Die Umwandlung war schon bei $270^\circ C$ am Dunklerwerden der Farbe zu beobachten. Nach Abschluss der thermischen Behandlung lag das vorher goldbraune Material als dunkel-braun-schwarzes Produkt vor.

Zur Gehaltsbestimmung des Si-Graphits wurde, wie unter B,I,3,h erwähnt, die Totalhydrolyse mit NH_3/H_2O herangezogen, wobei die Beimengungen (gewöhnliches Si, $FeSi_2$, sowie unumgesetztes $CaSi_2$) unangegriffen bleiben. Dabei liess sich ein Gehalt an Si-Graphit von 60.6% ermitteln, bezogen auf das geglühte Material (Versuch 15).

Eine absolute Reindarstellung von Si-Graphit würde nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bei Anwendung von reinstem $CaSi_2$, völligem Ausschluss von H_2O und O_2 und niedrigeren Reaktionstemperaturen als $100^\circ C$ gelingen, doch dazu standen im Rahmen dieser Arbeit noch nicht die erforderlichen Hilfsmittel und Grundlagen zur Verfügung.

Gegenüber H_2O zeigte der $CaCl_2$ -freie Si-Graphit dasselbe Verhalten wie bei Anwesenheit von Reaktionsmedium und $CaCl_2$. Es wurde so gut wie kein H_2 entwickelt. War feuchte Luft zugegen, so veränderte sich das Material unter Bildung luteokon-ähnlicher Verbindungen, wie an dem Auftreten von HBr bei der Br_2 -Behandlung (vgl. Abschnitt c) leicht zu ersehen war.

Das gleiche Ergebnis wurde bei der Umsetzung mit H_2O/HCl ermittelt. NH_3/H_2O führte quantitativ zu $Si(OH)_4$.

Es liessen sich also alle Umsetzungen, die bei Anwesenheit von $CaCl_2$ und Reaktionsmedium durchgeführt wurden, auch mit dem isolierten Si-Graphit reproduzieren.

Die Frage einer evtl. H-Besetzung des Produkts kann auf Grund der bei der Hydrolyse ermittelten Äquivalentmengen H verneint werden. Bei einer H-Besetzung wäre bei der Hydrolyse ein Molverhältnis $CaSi_2/H_2$ oberhalb 1:4 zu fordern. Wir fanden aber nur ein Verhältnis von maximal 1:3.9 (Versuch 5).

II. Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche.

1. Die Versuchsanordnung zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in flüssigen Reaktionsmedien

Zu den ersten Umsetzungen diente die in Abb. 13 dargestellte Versuchsanordnung. Kernstück war ein 4-Hals-Kolben, in dem die Umsetzung vorgenommen wurde. Die Schliffstutzen dienten zur Gas-ein- und -ableitung, zum Aufsetzen eines eingeschliffenen KPG-Rührers und zur Halterung eines Innenthermometers, das es erlaubte, die Reaktionstemperatur im Medium zu verfolgen. In die Gasableitung war ein Rückflusskühler eingeschaltet, um ein Abdestillieren des Mediums zu verhindern. Die Gase H_2 und HCl wurden wie in Abb. 1 über eine Einleitgruppe, bestehend aus Waschflaschen mit H_2SO_4 und Ausfrierfallen zur Beseitigung von Feuchtigkeit und über einen Blasenähler eingeführt. H_2 wurde gesondert noch durch ein 50 cm langes, mit Heizwicklung versehenes Platinasbestrohr geführt, um O_2 zu entfernen.

In die Gasableitung waren 2 Ausfrierfallen geschaltet, um mitgeführtes Reaktionsmedium und HCl abzufangen. Am Ende befand sich wiederum ein Blasenähler zur Kontrolle der H_2 -Entwicklung. Der Reaktionskolben wurde im Glycerinbad erhitzt.

Da diese Anordnung es notwendig machte, das Material nach der Umsetzung an der Luft zu transportieren und in andere Gefäße zu überführen, und dabei festgestellt wurde, dass das Umsetzungsprodukt sich an der Luft veränderte, gingen wir dazu über, die Umsetzung direkt in der Hydrolyseapparatur vorzunehmen, nachdem in obiger Anordnung die Reaktionsbedingungen ermittelt waren.

2. Die Hydrolyseapparatur

Sie ist bereits in der Diplomarbeit¹⁾ beschrieben worden und sei an dieser Stelle noch einmal kurz erwähnt:

Abb. 14 zeigt die Anlage. Sie enthält im wesentlichen einen Vorstoss mit aufgesetztem Tropftrichter. Das zu untersuchende Material wird in B eingewogen, ein Rührmagnet eingeführt und an A angesetzt. Über H_1 kann vorevakuiert und über H_{2-6} hochevakuiert werden. Über den Tropftrichter wurden die notwendigen Hydrolyselösungen eingeführt.

Die entwickelten H_2 -Mengen wurden in Fallen aufgefangen, deren Füllhöhe an den Manometern M_1-3 kontrolliert werden konnte. Eine mit Silicagel gefüllte Ausfrierfalle F_3 diente zur Adsorption von O_2 , falls dieser durch Einbruch oder im Lösungsmittel mit eingeführt wurde.

Wie unter B, II, 1 bereits erwähnt, wurden in dieser Anordnung bei den vorliegenden Untersuchungen auch direkt die Umsetzungen von CaSi_2 mit HCl in verschiedenen Reaktionsmedien vorgenommen. Dazu wurde F_2 abgenommen und über das Rohrende ein Schlauch zur Ableitung der entwickelten Gase gestülpt. So konnten ohne störenden Transport an der Luft sofort nach der Umsetzung quantitative Untersuchungen am entstandenen Produkt durchgeführt werden.

Es erwies sich dabei als zweckmässig, zwischen H_2 und F_1 eine Schliffverbindung zu schaffen. Damit konnten wir die Umsetzung im Kolben B am anderen Orte unter Luftabschluss an einem System von Fallen durchführen und ohne den Kolben zu wechseln, die Hydrolyse in der beschriebenen Anordnung vornehmen. Auch wurde damit sehr viel Zeit eingespart.

3. Die Gassammelpumpe

Zur Bestimmung der entwickelten H_2 -Mengen diente die in Abb. 15 wiedergegebene „Gassammelpumpe“.

Sie bestand aus einer ungekürzten Töplerpumpe mit schräg liegendem Pumpkörper und direkt davor geschalteter, 3stufiger Quecksilberdiffusionspumpe. Die Verbindung zwischen beiden Teilen sollte dabei möglichst kurz sein.

Die Niveaugefässe mit Hg waren über Sicherheitsgefässe (zur Verhinderung von Lufteintritt) mit den Steigrohren verknüpft. Über ein kapillares Steigrohr wurde H_2 in eine Gasbürette transportiert. Eine hinter Gasbürette und Steigrohr befindliche kalibrierte Spiegelskala erlaubte, den Druck des in der Gasbürette befindlichen H_2 zu messen. Hinter die Bürette waren noch geeichte Zusatzkolben angeschlossen, um grössere H_2 -Mengen zu messen.

Diese Anordnung wird von uns als „Gassammelpumpe“ bezeichnet und zweckmässig dann verwandt, wenn man grössere Gasmengen erwartet, die einen Druck bis zu 1 Atm. in der Apparatur erreichen können. Das gesamte System war an die Stockapparatur (Abb. 8a) angeschlossen.

4. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in DMF.

Apparatur: gemäss Abb. 13.

Ausgangsmaterial: technisches CaSi_2 der süddeutschen Kalkstickstoffwerke

Trostberg. Korngrösse: bis zu 2 mm.

Dimethylformamid (DMF), H_2O -frei der Farbenfabriken Bayer.

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

HCl : BASF.

Versuchsführung: ca. 10 g CaSi_2 wurden im Vierhalskolben in 200 ml DMF suspendiert. Unter gutem Rühren wurde sorgfältig mit H_2 gespült und im H_2 - Strom auf 65°C erhitzt, gemessen im Reaktionsmedium (t_i). Erst dann wurde mit der HCl -Einleitung begonnen. um eine Bildung von $\text{DMF} \cdot \text{HCl}$ weitgehend zu unterdrücken und die Temperatur langsam gesteigert. Bei einer Innentemperatur t_i von 78°C zeigte sich die erste Veränderung am Material, es färbte sich dunkelbraun. Eine H_2 -Entwicklung, sichtbar am Blasen-zähler am Ende der Anordnung, wies auf den Beginn der Umsetzung hin. Nachstehende Tabelle zeigt den zeitlichen Ablauf des Versuchs.

Uhrzeit	t_i ($^\circ\text{C}$)	t_a ($^\circ\text{C}$)	Blasen/Minute		Bemerkungen
			Blasenzähler I	Blasenzähler II	
9.10	70	78	250	5	Beginn der HCl -Einleitung
9.15	75	80	275	6	-
9.20	80	84	275	8	Material färbt sich langsam braun
9.25	84	87	275	10	H_2 -Entwicklung wird lebhafter
9.30	90	87	275	110	Reaktion ist angesprungen t_i infolge exothermer Reaktion über t_a gestiegen
9.40	90	84	275	150	Material färbt sich stärker braun
10.00	90	82	275	125	Goldbraune Blättchen werden sichtbar
10.40	86	77	275	120	-
11.30	88	82	275	120	Starke Volumenzunahme des Materials
12.15	86	82	275	90	-
13.30	90	88	275	80	-
14.15	95	89	270	65	-
14.45	92	85	270	35	-
15.00	92	85	270	10	Reaktion erscheint beendet
15.15	92	90	270	6	Reaktion abgebrochen

Als günstigste Arbeits-Innentemperatur t_i erwies sich 90°C . Nach ca. 6 Stunden erscheint die Reaktion beendet. Eine H_2 -Entwicklung war nicht mehr zu beobachten. Das Material war durchgehend goldbraun gefärbt und lag in Blättchen-form vor.

In der ersten Falle liess sich allerdings $\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ nachweisen, ein Zeichen dafür, dass DMF einer HCl -Behandlung unter diesen Bedingungen nicht standhielt und sich in $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ und CO spaltete.

Ergebnis: Die Umsetzung gelang, doch konnte das dabei auftretende $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ Anlass zu Nebenreaktionen geben. DMF war daher als Reaktionsmedium weniger geeignet.

Versuch 2: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OEt})_4$.

Apparatur: gemäss Abb. 13.

Ausgangsmaterial: techn. CaSi_2 der Südd. Kalkstickstoffwerke Trostberg

Korngrösse: bis zu 2 mm.

$\text{Si}(\text{OEt})_4$: Farbenfabriken Bayer,

zur Reinigung 2mal fraktioniert destilliert.

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

HCl : BASF.

Versuchsführung: 8-10 g CaSi_2 wurden im 4-Hals-Kolben in 150 ml $\text{Si}(\text{OEt})_4$ suspendiert, die beiden Fallen mit flüssiger Luft gekühlt und bei Zimmertemperatur mit der H_2 -Spülung in Anordnung begonnen. Da in diesem Falle eine Salzbildung mit dem Reaktionsmedium wie im Falle der Verwendung von DMF ausschied, wurde nach 1 Stunde mit der Einleitung von HCl bereits bei Zimmertemperatur begonnen und in Stufen die Temperatur des Heizbades heraufgeregelt.

Bei 85-90°C begann eine sichtbare Veränderung des Materials. Es färbte sich oberflächlich braun. Lebhaftes H_2 -Entwicklung war im 2. Blasenähler zu beobachten. Unterbrach man die Rührung, so war dieselbe auch in der Suspension deutlich erkennbar. Bei 110-120°C war eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Folgende Tabelle ergibt einen zeitlichen Überblick über den Ablauf des Versuchs.

Uhrzeit	t_i (°C)	t_a (°C)	Blasen/Minute		Bemerkungen
			Blasenähler I	Blasenähler II	
10.00	25	25	250	-	Beginn der HCl -Einleitung
10.15	30	35	250	10	-
10.30	37	48	250	10	-
10.45	45	58	250	10	-
10.55	55	64	250	10	-
11.10	65	78	250	11	-
11.30	75	84	250	12	-
11.45	85	90	250	12	-
11.50	87	92	250	12	-
11.55	87	90	250	13	ein leichter dunkelbrauner Anflug ist auf dem Material zu erkennen.

Uhrzeit	t_i (°C)	t_a (°C)	Blasen/Minute		Bemerkungen
			Blasenzähler I	Blasenzähler II	
12.00	90	90	250	18	Reaktion erscheint angesprungen
12.10	98	93	250	30	t_i über t_a gestiegen.
12.15	100	93	255	55	Material deutlich dunkelbraun gefärbt
12.25	105	98	255	80	-
12.35	105	100	255	100	goldbraune Blättchen werden sichtbar
12.55	110	110	240	115	brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht
13.20	115	118	260	115	-
13.55	110	118	260	125	-
14.30	110	120	264	120	-
15.00	110	118	260	110	Volumen des Materials nimmt stark zu.
15.40	105	115	230	90	-
16.18	105	118	230	85	Material erscheint durchgehend in Form goldbrauner Blättchen.
16.50	103	115	230	40	-
17.15	102	112	230	18	Reaktion scheint beendet
17.50	103	115	230	10	-

Nach 6 Stunden war die Umsetzung beendet. Die H_2 -Entwicklung hatte so gut wie aufgehört. Die HCl -Zufuhr wurde unterbunden und bei $130^\circ C$ 2 Stunden lang H_2 durch die Suspension geleitet, um HCl vollständig zu vertreiben. Sodann liessen wir den Kolben im H_2 Strom abkühlen.

Ergebnis: Das Material lag vollständig in Form goldbrauner Blättchen vor.

Bemerkung: Ein zufällig verschütteter Anteil der Suspension verfärbte sich im Laufe eines Tages nach gelb. Nach ca. 14 Tagen war die Färbung in weiss übergegangen und zeigte mit NH_3/H_2O nur noch eine geringe H_2 -Entwicklung. Das Material war also luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es musste peinlichst unter Luftabschluss gearbeitet werden.

Aufarbeitung: Ein Anteil der Suspension wurde in einen Soxhlet überführt und in siedendem Äther vom Reaktionsmedium befreit. Anschliessend wurde versucht, mit H_2O -freiem DMF das mitentstandene $CaCl_2$ zu extrahieren. Dabei ergaben sich experimentelle Schwierigkeiten. Einmal schäumte das Material über, auf Grund der starken positiven Wärmetönung der Bildung der $CaCl_2 \cdot DMF$ -Additions-

verbindung. Zum anderen floss das Lösungsmittel so ungenügend und langsam durch das Material ab, dass auch nach Tagen nicht mit einem ausreichenden Reinigungseffekt gerechnet werden konnte. Das Material war zu feinpulvrig.

Aus diesen Gründen wurden wir veranlasst, Umsetzungen mit dem Material direkt im Reaktionsmedium bei Anwesenheit des beigemengten CaCl_2 durchzuführen.

Versuch 3: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.

Apparatur: gemäss Abb. 13.

Ausgangsmaterial: technisches Si der Kalkstickstoffwerke Trostberg.

Korngrösse: bis zu 2 mm.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: hergestellt aus Me_3SiCl durch Hydrolyse und anschliessende Destillation

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

HCl : BASF.

Versuchsführung: Etwa 5 g CaSi_2 wurden in den 4-lals-Kolben eingeführt und in ca. 200 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ suspendiert. Unter lebhaftem Rühren wurde sorgfältig mit H_2 gespült und nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mit der Einleitung von HCl begonnen. Langsam wurde die Temperatur des Glycerinbades gesteigert.

Bis zum Siedepunkt des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (121°C) konnte keine sichtbare Veränderung wahrgenommen werden. Das Material blieb auch nach weiterer 2stündiger Versuchsdauer völlig unverändert. CaSi_2 behielt seinen metallischen Glanz.

Ergebnis: CaSi_2 bleibt in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ gegenüber HCl bis zu einer Temperatur von 121°C unverändert.

Versuch 4: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: technisches CaSi_2 der Süddeutschen Kalkstickstoffwerke Trostberg, Korngrösse: bis zu 2 mm.

$\text{Si}(\text{OMe})_4$: reinst.

H_2 : Linde, Höllrigelskreuth.

HCl : BASF.

Versuchsführung: Nachdem in Versuch 2 die Reaktionsbedingungen zur Umsetzung festgestellt waren, konnte man zu der Anordnung Abb. 14 übergehen, die es nicht mehr erlaubte, die Innentemperatur, gemessen im Reaktionsmedium, festzustellen. Dafür entfiel nach der Umsetzung der Transport an der Luft. Das umgesetzte Material wurde in derselben Apparatur weiter behandelt.

Etwa 3 g CaSi_2 wurden in 25 ml $\text{Si}(\text{OMe})_4$ suspendiert und die gesamte Anordnung mit H_2 gespült. Nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde begann man mit der HCl -Einleitung bei Zimmertemperatur. Stufenweise wurde das Glycerinbad erhitzt. Bei 70°C machte sich eine deutliche H_2 -Entwicklung an der Oberfläche der Suspension bemerkbar. Die Reaktion war angesprungen. Das Material färbte sich zunehmend braun. Nach etwa 3 Stunden war es fast vollständig in goldbraune Blättchen übergegangen. Als günstigste Arbeitstemperatur erwies sich dabei ein Bereich zwischen 100° und 105°C . Nach 6 Stunden wurde die Umsetzung abgebrochen. Diese Reaktionszeit hatte sich in den vorangegangenen Versuchen als ausreichend herausgestellt. Bei 110°C wurde sorgfältig mit H_2 gespült, um HCl vollständig zu vertreiben. Diese Operation musste mit besonderer Aufmerksamkeit durchgeführt werden, da HCl die anschliessenden Untersuchungen gestört hätte.

Ergebnis: $\text{Si}(\text{OMe})_4$ polarisierte die HCl -Molekel bei einer Temperatur von 100°C ausreichend, um Ca aus CaSi_2 herauszulösen.

Bemerkung: $\text{Si}(\text{OMe})_4$ wurde zu den nun folgenden Untersuchungen stets als Reaktionsmedium gewählt, da es auf Grund seines niedrigen Siedepunktes (121.1°) noch unter Hochvakuum transportabel war. Zugleich führte es mit zu den mildesten Temperaturbedingungen bei der Freisetzung des Si -Graphits.

Versuch 5: Stabilität des Si -Graphits gegenüber O_2 .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Einwaage an CaSi_2 : 549.7 mg, das entsprach einer Einwaage von rund 385 mg an reinem CaSi_2 , da das eingesetzte techn. Material Verunreinigungen an gewöhnlichem Si und FeSi_2 von 29-30% enthielt.

Versuchsführung: CaSi_2 wurde eingewogen und wie unter Versuch 4 beschrieben mit HCl umgesetzt.

Nach sorgfältiger Vertreibung von HCl im H_2 -Strom wurde bei Zimmertemperatur O_2 durch die Suspension geleitet, wobei auf einen schwachen O_2 -Strom geachtet werden musste, um kein Material zu verspritzen. Im Laufe von 15 Stunden konnte keine sichtbare Veränderung am Umsetzungsprodukt wahrgenommen werden. Die goldbraunen Blättchen blieben vollständig in der Suspension erhalten.

Hydrolyse:

Nach Beendigung des Versuchs wurde das ganze System hochevakuiert, nachdem das Material im Kolben eingefroren war. Nach dem Auftauen der Suspension fügten wir über den Tropftrichter eine Lösung von $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) hinzu

(vgl. Versuch 12). Es trat stürmische Gasentwicklung ein unter Bildung von Si(OH)_4 , das durch die vorhandenen Beimengungen grau gefärbt erschien. Erschwerend kam hinzu, dass Si(OMe)_4 unter diesen Bedingungen zu Polyestern kondensierte. Sie erstarrten zu einer grauen gelatineähnlichen Masse. Dieselbe liess sich aber durch starkes Rühren zerstören. Nach 8 Stunden war die H_2 -Entwicklung sichtbar beendet. Zur Sicherheit lief jedoch der Versuch über 12 Stunden. Die Fallen F_1 , F_2 und F_3 wurden mit flüssiger Luft eingefroren, desgleichen der Kolben mit der Suspension. Die Verbindung zur Gassammelpumpe wurde hergestellt und der entwickelte Wasserstoff gemessen.

Nach Auftauen der Fallen und des Kolbens konnte keine weitere H_2 -Entwicklung mehr beobachtet werden.

Ergebnis:

Gemessen H_2 : $p_t = 395.5 \text{ mm}$; $v_t = 688.7 \text{ ml}$; $T = 293.9^\circ\text{K}$,
das entspricht: $v_0 = 332 \text{ ml H}_2$.

Daraus ergibt sich ein Molverhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.7$.

Vergleicht man dieses Verhältnis mit den in Versuch 12 ermittelten Werten der Totalhydrolyse des Si-Graphits mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, so kann festgestellt werden, dass bei der Umsetzung des Materials mit O_2 keine Reaktion in Form einer Oxydation eingetreten war.

Bemerkung: Dass bei diesem Versuch statt des zu fordernden Verhältnisses $1 : 4$ nur ein Verhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.7$ ermittelt wurde, liegt möglicherweise an einer nicht vollständigen (nur 93proz.) Umsetzung des CaSi_2 mit HCl (vgl. hierzu Versuch 12). Liess man nämlich die Umsetzung von CaSi_2 mit HCl nicht über 6 Stunden, sondern über 30 Stunden laufen, so konnte in der anschliessenden Totalhydrolyse mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ein Verhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.9$ (entsprechend einem 98proz. Umsatz des CaSi_2) ermittelt werden.

Ergebnis:

Einwaage an CaSi_2 : 529.3 mg , das entspricht: 373 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

gemessen H_2 : $p_t = 411.4 \text{ mm}$; $v_t = 693.2 \text{ ml}$; $T = 293.9^\circ\text{K}$
 $v_0 = 348.6 \text{ ml}$.

Daraus Molverhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.89$.

Da aber nach den Versuchen 2 und 4 die Reaktion nach 6 Stunden im wesentlichen beendet war, wurde diese Reaktionszeit bei allen weiteren Versuchen gewählt.

Versuch 6: Stabilität des Si-Graphits gegenüber H_2O und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung: Der Si-Graphit wurde wie unter Versuch 4 beschrieben hergestellt. Dabei wurde bei einer Temperatur von 95-105°C eine Umsetzungsdauer von 6 Stunden eingehalten.

Nach sorgfältiger H_2 -Spülung zur Vertreibung von HCl bei 120°C liessen wir den Kolben im H_2 -Strom auf Zimmertemperatur abkühlen. Danach wurde das ganze System hochevakuiert, nachdem der Kolben mit dem Umsetzungsprodukt mit flüssiger Luft eingefroren war. Nach Auftauen des Kolbens wurde bei geschlossenen Hähnen über den Tropftrichter eine Lösung von C_2H_5OH/H_2O (1:1) – 30ml – hinzugefügt. Diese Lösung war vorher sorgfältig durch Auskochen von O_2 befreit worden.

Augenblicklich trat starke Erwärmung durch die Hydratisierung des anwesenden $CaCl_2$ ein. Ausser einem leichten Sieden des C_2H_5OH bis zu seinem Dampfdruck bei Zimmertemperatur war keine Gasentwicklung zu beobachten. Nach etwa 3 Stunden erschien das Material völlig unverändert. Es lag wie zu Beginn des Versuchs in Form goldbrauner Blättchen im Reaktionsmedium vor. Der Versuch lief im ganzen über 15 Stunden. Das Material blieb sichtbar unverändert.

Hydrolyse:

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Fallen F_1 , F_2 und F_3 , sowie der Kolben mit dem Material mit flüssiger Luft eingefroren. Die Verbindung zur Gassammelpumpe wurde hergestellt und der entwickelte H_2 gemessen:

Nach Auftauen des Kolbens und der Ausfrierfallen wurden über den Tropftrichter 15 ml NH_3/H_2O konz. hinzugefügt. Unter stürmischer H_2 -Entwicklung bildete sich $Si(OH)_4$, das durch Beimengungen grau gefärbt war. Nach 6 Stunden war bei gutem Rühren eine H_2 -Entwicklung nicht mehr zu beobachten. Zur Sicherheit lief der Versuch über 12 Stunden. Der entwickelte H_2 wurde wie oben beschrieben ermittelt.

Ergebnis:

Einwaage: 528.4 mg, das entspricht 369 mg $CaSi_2$ nach Abzug der Beimengungen. Nach der Behandlung mit C_2H_5OH/H_2O :

H_2 gemessen: $p_t = 166.5$ mm; $v_t = 40.7$ ml; $T = 293.6^\circ K$. $v_0 = 8.2$ ml.

Nach der Behandlung mit NH_3/H_2O :

H_2 gemessen: $p_t = 347.3$ mm; $v_t = 691.7$ ml; $T = 293.23^\circ K$. $v_0 = 317.2$ ml.

Aus dem letzten Wert ergibt sich das Verhältnis $CaSi_2 : H_2 = 1 : 3.68$.

Bei der Behandlung des Si-Graphits mit C_2H_5OH/H_2O wurde so gut wie kein H_2 entwickelt. Das Material blieb auch sichtbar unverändert. Die Totalhydrolyse mit NH_3/H_2O ergab ein Verhältnis $CaSi_2 : H_2 = 1 : 3.68$. Vergleicht man dieses Molverhältnis mit den unter Versuch 12 ermittelten Werten der Total-

hydrolyse, so kann festgestellt werden, dass bei der Behandlung des Si-Graphits mit $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ praktisch keine Reaktion in Form einer Oxydation stattgefunden hatte.

Versuch 7: Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von H_2O und O_2 .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

Der Si-Graphit wurde wie unter Versuch 4 beschrieben hergestellt. Reaktionstemperatur $95-105^\circ\text{C}$. Umsetzungsdauer: 6 Stunden. Die Suspension wurde bei 120°C mit H_2 gespült und nach 2 Stunden der Kolben bis auf Zimmertemperatur im H_2 -Strom abgekühlt.

Anschliessend wurde, wie unter Versuch 5 beschrieben, O_2 durch die Suspension geleitet.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, schwacher O_2 -Strom.

Eine sichtbare Veränderung trat nach einer Umsetzungsdauer von 15 Stunden nicht ein.

Darauf wurden 10 ml H_2O über den Tropftrichter hinzugefügt. Im Laufe von einer Stunde trat Aufhellung der Farbe des Materials ein.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, schwacher O_2 -Strom.

Nach 15 Stunden waren die gesamten goldbraunen Blättchen verschwunden, und das Material lag grün-gelb gefärbt und äusserlich ohne erkennbare Struktur vor.

Hydrolyse:

Sie wurde wie unter Versuch 5 beschrieben ausgeführt. Hydrolysiert wurde mit 20 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Es war zu beobachten, dass bei dieser Hydrolyse das Produkt nicht direkt in weisses $\text{Si}(\text{OH})_4$ überging, sondern über dunkel-violett gefärbte Zwischenprodukte, die alsbald in $\text{Si}(\text{OH})_4$ übergingen.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, 10 Stunden.

Ergebnis:

Einwaage CaSi_2 : 733.1 mg, das entspricht 513 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

gemessen H_2 : $p_t = 481.3 \text{ mm}$; $v_t = 692 \text{ ml}$; $T = 295.55^\circ\text{K}$ $v_o = 414 \text{ ml}$.
Daraus ergibt sich ein Molverhältnis CaSi_2 : $\text{H}_2 = 1:3.5$.

Aus diesem Molverhältnis ist zu schliessen, dass mit Wasser bei Gegenwart von O_2 eine Reaktion stattgefunden hat unter Beibehaltung der Oxydationsstufe

des elementaren Si, nämlich der Oxydationsstufe 0. Dies trifft aber nur zu, wenn durch Anlagerung von H_2O ohne H_2 -Entwicklung ein siloxenähnliches Material gebildet worden ist. Dass eine geringe Oxydation eintrat, war zu erwarten, da O_2 zugegen war. Dies war am Absinken des Molverhältnisses $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2$ auf 1:3.5 zu erkennen. Eine Hydrolyse des unbehandelten Si-Graphits mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ lieferte einen Wert von 1:3.7 – vgl. Versuch 12 –.

Bemerkung:

Dass bei dieser Reaktion mit H_2O bei Anwesenheit von O_2 in der Tat ein siloxen-ähnliches Produkt gebildet worden war, liess sich an folgendem Versuch zeigen:

Material, das nach Versuch 4 hergestellt und wie oben mit $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ behandelt worden war, wurde auf einer Fritte vom Reaktionsmedium befreit, zur Befreiung vom beigemengten CaCl_2 mit abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewaschen und mit abs. Äther gespült. Unter N_2 wurde das Produkt trocken gesaugt.

Auf der gleichen Fritte wurde das Material in 30 ml abs. Benzol aufgeschlämmt und tropfenweise eine benzolische Br_2 -Lösung hinzugefügt. Eine sehr lebhaft HBr-Entwicklung setzte ein. Das Produkt nahm dabei eine dunkel-gelbe Farbe an. Nachdem die HBr-Entwicklung beendet war, wurde mit abs. Benzol gespült, bis die abfliessende Lösung Br_2 -frei war. Mit abs. Äther wurde nachgewaschen.

Liess man auf dieses Material eine mit einigen Tropfen $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ versetzte wässrige Ätherlösung einwirken, so verfärbte es sich langsam nach dunkel-rot bis violett und ging langsam in schwarz über. Dieses Verhalten zeigen bromsubstituierte Siloxenderivate.

Ergebnis:

Si-H-Bindungen im Umsetzungsprodukt des Si-Graphits mit H_2O liessen sich an der HBr-Entwicklung erkennen, wenn man das Material mit Br_2 -Lösung behandelte.

Das Auftreten von violett bis schwarz gefärbten Hydrolyseprodukten des so behandelten Materials liess auf ein Vorliegen siloxenähnlicher Produkte schliessen.

Versuch 8: Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von HCl und H_2O .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

Der Si-Graphit wurde nach Versuch 4 hergestellt, die Suspension sorgfältig von HCl befreit.

Hinzugefügt wurden 25 ml C_2H_5OH/H_2O (1:1).

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur.

Im Laufe von 3 Stunden trat, wie schon unter Versuch 6 festgestellt, keine erkennbare Reaktion ein. Sodann wurden 3 ml HCl/H_2O konz. über den Tropftrichter hinzugefügt. Bereits nach einer weiteren Stunde verlor das Produkt seine goldbraune Farbe und färbte sich gelb-grün, wobei keine H_2 -Entwicklung zu beobachten war.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur.

Versuchsdauer: 12 Stunden.

Danach lag das Material in äusserlich nicht erkennbarer Struktur in gelb-grüner Farbe vor.

Hydrolyse:

Der Kolben mit dem Reaktionsprodukt und die Fallen F_1 , F_2 , F_3 wurden mit flüssiger Luft eingefroren, die Verbindung zur Gassammelpumpe hergestellt und der entwickelte Wasserstoff gemessen:

Nach Auftauen des Kolbens und der Fallen wurden über den Tropftrichter bei geschlossener Verbindungsleitung zur Gassammelpumpe 15 ml NH_3/H_2O konz. eingeführt.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur.

Unter stürmischer Gasentwicklung bildete sich $Si(OH)_4$. Diese Bildung verlief wiederum über dunkel gefärbte Zwischenprodukte, die auf das Vorliegen von siloxenähnlichem Material hindeuteten.

Versuchsdauer: 10 Stunden.

Anschliessend wurde wiederum eingefroren, die Verbindung zur Gassammelpumpe geöffnet und der entwickelte H_2 gemessen.

Ergebnis:

Einwaage $CaSi_2$: 527.8 mg. Das entspricht 375 mg $CaSi_2$ nach Abzug der Beimengungen von 29.5%.

gemessen H_2 : nach der Behandlung mit HCl/H_2O :

$$p_t = 181.7 \text{ mm}; v_t = 48.7 \text{ ml}; T = 294.3^\circ \text{K. } v_0 = 10.8 \text{ ml.}$$

gemessen H_2 : nach der Behandlung mit NH_3/H_2O :

$$p_t = 377.4 \text{ mm}; v_t = 685.6 \text{ ml}; T = 294.6^\circ \text{K. } v_0 = 315.5 \text{ ml.}$$

Molverhältnis $CaSi_2 : H_2 = 1 : 3.6$ (errechnet aus dem letzten Wert).

Wie bei Versuch 7 so ist auch hier Reaktion unter Beibehaltung der Oxydationsstufe 0 des Si eingetreten. Die unveränderte Oxydationsstufe liess wiederum auf die Bildung siloxen-ähnlicher Verbindungen schliessen. Eine geringe Oxydation war eingetreten, wie sie auch beim Siloxen bei Anwesenheit von HCl und H_2O bekannt ist.

Bemerkung:

Die Bildung von siloxenähnlichem Material wurde wie in Versuch 7 qualitativ durch Behandlung mit Br_2 -Lösung und anschliessende Hydrolyse bewiesen. Das brom-substituierte Produkt färbte sich bei vorsichtiger Hydrolyse dunkelrot bis violett und ging langsam in schwarz über.

Ergebnis:

Das Auftreten der violett bis schwarz gefärbten Hydrolyseprodukte des mit Br_2 behandelten Umsetzungsprodukts von Si mit H_2O liess auf ein Vorliegen siloxen-ähnlicher Verbindungen schliessen.

Versuch 9: Stabilität des Si-Graphits gegenüber NH_3 .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

Wie unter Versuch 4 beschrieben wurde zunächst Si-Graphit hergestellt. HCl wurde durch H_2 -Spülung sorgfältig aus der Suspension entfernt. Sodann wurde NH_3 in schwachen Strom durch die Suspension geleitet. NH_3 wurde über ein 2 m langes ($\varnothing$ 30 mm), mit KOH-Plätzchen gefülltes Rohr geschickt, um H_2O zu entfernen.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Normaldruck.

Eine Veränderung des Produkts liess sich nicht wahrnehmen. Es blieb eine Suspension gold-brauner Blättchen.

Nach 12 Stunden wurde der Versuch abgebrochen, nachdem auch nach dieser Zeit ausser einer starken Volumenzunahme der Suspension (Bildung von $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$) keine sichtbare Veränderung eintrat.

Hydrolyse:

Nach gründlicher H_2 -Spülung, um NH_3 zu verdrängen, wurde das ganze System hochevakuiert.

Über den Tropftrichter wurden 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) und dazu 12 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konz. hinzugefügt. Eine stürmische Gasentwicklung setzte ein unter Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$, das durch die Beimengungen des CaSi_2 grau gefärbt war.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Vakuum.

Nach einer Versuchsdauer von 6 Stunden war keine H_2 -Entwicklung mehr erkennbar. Nach 12 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, der Kolben, F_1 , F_2 und F_3 mit flüssiger Luft eingefroren und die Verbindung zur Gassammelpumpe hergestellt.

Ergebnis:

Einwaage CaSi_2 : 342.8 mg, das entspricht 241 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen;

gemessen H_2 : $p_t = 246.3 \text{ mm}$; $v_t = 689.5 \text{ ml}$; $T = 293.6^\circ \text{K}$.
 $v_o = 207.8 \text{ ml}$.

Molverhältnis $\text{CaSi}:\text{H}_2 = 1:3.69$.

Eine Reaktion des Si-Graphits mit gasförmigem NH_3 hatte nicht stattgefunden.

Bemerkung:

Auf Grund dieser Beobachtung kam eine Extraktion des CaCl_2 mit flüssigem NH_3 in Betracht, da $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ in fl. NH_3 löslich ist. Hier stiessen wir jedoch auf experimentelle Schwierigkeiten. Das Material war in flüssigem NH_3 über eine Fritte nicht zu filtrieren, da das feinpulvrige Produkt die Fritte sofort verstopfte.

Dabei konnten wir zusätzlich die Beobachtung machen, dass auch fl. NH_3 keine Veränderung des Materials verursachte. Nach Abkondensieren des NH_3 lag es wiederum in Form gold-brauner Blättchen vor.

Versuch 10: Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und NH_4Cl .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

Si-Graphit, hergestellt nach Angaben des Versuchs 4. Wie bisher wurde die Suspension gründlich mit H_2 gespült. Anschliessend wurde der Kolben abgenommen und im H_2 -Strom 4 g NH_4Cl hinzugefügt. Nach Ansetzen des Gefässes wurde wie im Versuch 9 verfahren und NH_3 in schwachem Strom durch die Aufschlammung geleitet.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Normaldruck.

Nach 4 Stunden war ein sichtbarer Farbumschlag nach dunkel-gelb-grün zu beobachten. Die Blättchenstruktur verschwand. Das Produkt erschien etwas dunkler gefärbt als in Versuch 8 bei der entsprechenden Umsetzung mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$. Das Volumen der Suspension nahm unter Bildung von $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ stark zu.

Nach 15 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, indem das System wiederum gründlich mit H_2 gespült wurde.

Hydrolyse:

Die gesamte Versuchsanordnung wurde hochevakuiert und über den Tropftrichter 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) zusammen mit 10 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konz. hinzugefügt. Unter Erwärmung der Aufschlammung setzte eine sehr stürmische Gasentwicklung

ein. Dabei bildete sich $\text{Si}(\text{OH})_4$, das durch die bekannten Beimengungen grau gefärbt war.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Vakuum.

Nach 3 Stunden liess die Gasentwicklung stark nach und schien nach 6 Stunden beendet zu sein. Nach 12 Stunden wurden der Kolben und die Fallen F_1 , F_2 , F_3 mit flüssiger Luft eingefroren und die Verbindungsleitung zur Gassammelpumpe geöffnet.

Ergebnis:

Einwaage CaSi_2 : 465.7 mg. das entspricht 328 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

gemessen H_2 : $p_t = 330 \text{ mm}$; $v_t = 680.2 \text{ ml}$; $T = 292.8^\circ \text{K}$. $v_0 = 275.4 \text{ ml}$.

Molverhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3.6$.

Es hatte mit $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ eine Reaktion – wie unter Versuch 8 – unter Beibehaltung der Oxydationsstufe 0 des Si stattgefunden.

Versuch 11: Veränderung des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und O_2 .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

Si-Graphit, aufgeschlämmt im Reaktionsmedium, wurde wie unter Versuch 4 beschrieben hergestellt. Nach sorgfältiger Spülung mit H_2 wurde O_2 zusammen mit NH_3 , beides in schwachem Strom, durch die Aufschlämmung geleitet.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Normaldruck.

Bereits nach kurzer Zeit liess sich ein deutlicher Farbwechsel nach grün-gelb und damit eine Veränderung am Material erkennen. Diese Farbe des Produkts schlug im Laufe von 12 Stunden weiter nach zitronengelb um. Die Blättchenform war ebenfalls verschwunden. Die zitronengelbe Farbe blieb auch über weitere 3 Stunden erhalten. Nach 15 Stunden wurde die O_2 - und NH_3 -Zufuhr unterbunden und die gesamte Anordnung reichlich mit H_2 gespült.

Hydrolyse:

Das System wurde hochevakuiert und zur Suspension 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) zusammen mit 12 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konz. hinzugefügt.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Vakuum.

Unter starker Gasentwicklung bildete sich $\text{Si}(\text{OH})_4$, das auch hier auf Grund der Beimengungen des CaSi_2 grau gefärbt war. Nach 4 Stunden liess die H_2 -Entwicklung nach und schien nach 6 Stunden vollständig beendet zu sein.

Nach 12 Stunden wurde die Hydrolyse abgebrochen, der Kolben und die 3 Fallen mit flüssiger Luft eingefroren und die Verbindung zur Gassammelpumpe hergestellt.

Ergebnis:

Einwaage CaSi_2 : 512.7 mg, das entspricht 361 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

gemessen H_2 : $p_t = 338.0 \text{ mm}$, $v_t = 692.8 \text{ ml}$; $T = 292.9^\circ \text{K}$. $v_0 = 278.8 \text{ ml}$.

Molverhältnis: $\text{CaSi}_2/\text{H}_2 = 1:3.3$.

Bei dieser Umsetzung war analog zur Bildung siloxen-ähnlicher Verbindungen des Versuchs 7 ein Stickstoff-Analogon des Siloxens („Silazen“) zu erwarten. Eine sichtbare Veränderung am Material war zu erkennen. Das Molverhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2$ von 1:3.3 lässt ebenfalls auf eine solche Verbindung schliessen. Eine wesentliche Änderung der Oxydationsstufe des Si war hiernach nicht erfolgt, allerdings eine geringe Oxydation des Umsetzungsprodukts durch die Anwesenheit von O_2 . Das gebildete Silazen konnte noch nicht isoliert werden.

Weiteres Ergebnis bei Veränderung der Versuchsbedingungen:

Die Behandlung des Materials mit NH_3/O_2 wurde über eine Dauer von 24 Stunden durchgeführt.

Neue Beobachtungen konnten nicht gemacht werden. Das Material behielt wie beschrieben seine zitronengelbe Farbe.

Die anschliessende Hydrolyse wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt

Ergebnis:

Einwaage an CaSi_2 : 622.5 mg, das entspricht 439 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen;

gemessen H_2 : $p_t = 417.7 \text{ mm}$; $v_t = 687.6 \text{ ml}$; $T = 294.5^\circ \text{K}$.
 $v_0 = 350.3 \text{ ml}$.

Molverhältnis: $\text{CaSi}_2/\text{H}_2 = 1:3.1$.

Das Molverhältnis hat sich im Vergleich zum vorangegangenen Versuch (1:3.3) verringert. Es ist daraus zu schliessen, dass weitere Oxydation des Umsetzungsproduktes durch die verlängerte Versuchsdauer eingetreten ist.

Versuch 12: Verhalten des Si-Graphits bei gleichzeitiger Einwirkung von NH_3 und H_2O .

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: wie unter Versuch 4 beschrieben.

Versuchsführung:

CaSi_2 wurde wie unter Versuch 4 beschrieben mit HCl umgesetzt, die Suspension des Si-Graphits gründlich mit H_2 gespült.

Anschliessend wurde die Apparatur hochevakuiert und über den Tropftrichter 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) zusammen mit 10 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konz. hinzugefügt. Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Vakuum. Unter lebhafter Gasentwicklung bildete sich $\text{Si}(\text{OH})_4$. In diesem Falle verlief die Hydrolyse nicht über die dunkel gefärbten Zwischenprodukte, sondern sofort unter Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_4$, das durch die Beimengungen im CaSi_2 grau gefärbt war.

Nach 4 Stunden war keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Nach 12 Stunden wurde die Reaktion beendet, indem der Kolben, sowie die 3 Fallen mit flüssiger Luft eingefroren wurden.

Ergebnis:

Einwaage an CaSi_2 : 521.6 mg, das entspricht 368 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

Gemessen H_2 : $p_t = 373.4 \text{ mm}$; $v_t = 692.4 \text{ ml}$; $T = 293.0^\circ \text{K}$.
 $v_0 = 317.1 \text{ ml}$.

Molverhältnis: $\text{CaSi}_2/\text{H}_2 = 1:3.7$.

Ein weiteres Ergebnis bei gleicher Behandlung:

Einwaage an CaSi_2 : 485.3 mg, das entspricht 342.3 mg CaSi_2 nach Abzug der Beimengungen.

Gemessen H_2 : $p_t = 341.1 \text{ mm}$; $v_t = 695.3 \text{ ml}$; $T = 292.6^\circ \text{K}$.
 $v_0 = 291.2 \text{ ml}$.

Molverhältnis: $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 = 1:3.65$.

Die Umsetzung des CaSi_2 mit HCl unter Bildung von Si-Graphit im Reaktionsmedium $\text{Si}(\text{OEt})_4$ erfolgt danach nicht quantitativ, sondern nur zu 93%, oder der aus CaSi_2 quantitativ gebildete Si-Graphit geht bei der Reaktionstemperatur bereits zu 7% in gewöhnliches, mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ nicht reagierendes Si über (beides entspricht einem Molverhältnis $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2 \approx 1:3.7$ statt $1:4$ bei der Hydrolyse des Si-Graphits). Da alle vorangegangenen Versuche der Darstellung von Si-Graphit unter völlig gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, diene dieser Wasserstoffwert als Vergleichswert für die gasanalytische Untersuchung aller Umsetzungsprodukte. Zugleich gibt er einen Gehalt des Materials an Si-Graphit an.

Eine eventuelle H-Besetzung des Si-Graphits war damit auszuschliessen, denn in diesem Falle wäre ein Wert $\text{CaSi}_2 : \text{H}_2$ zu erwarten gewesen, der oberhalb des theoretischen Werts von $1:4$ lag.

Versuch 13: Über die Isolierung des Si-Graphits.

Auf Grund der Versuche 5 und 6 wurde die Befreiung des Si-Graphits vom beigemengten CaCl_2 mit eiskühlem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vorgenommen.

Die nach Versuch 4 hergestellte Suspension des Si-Graphits wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ versetzt und in einem Eisbad 12 Stunden lang stehen gelassen. Danach wurde das Material über einer Fritte abgesaugt und die Operation wiederholt. Dabei liess sich durch Aufschlämmen eine teilweise Trennung von den Beimengungen an Si, CaSi_2 und FeSi_2 erreichen, die sich am Boden des Erlenmeyerkolbens sammelten.

Ein 3maliges Wiederholen des Aufschlammens in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ reichte aus, um das CaCl_2 quantitativ zu entfernen. Es liess sich mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ kein Ca^{++} mehr im wässrigen Auszug des lösungsmitteltrockenen Materials nachweisen.

Das Produkt wurde, nachdem das $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ auf einer Fritte abgesaugt war, mit abs. Äther nachgewaschen, ätherfeucht in eine Destillierfalle überführt und im Hochvakuum vom Äther befreit. Dabei wurde zum Schluss das Material auf 100°C angewärmt.

Dann wurde das Produkt in Flaschen unter N_2 verschlossen gehalten.

Versuch 14: Das thermische Verhalten des Si-Graphits.

Apparatur: gemäss Abb. 16.

Ausgangsmaterial: Si-Graphit, von CaCl_2 befreit nach Versuch 13.

Si-Graphit wurde im Quarzkolben eingewogen und dieser an die Apparatur gemäss Abb. 16 angesetzt. In den Kolbenhals war ein Glaswollepfropfen eingeführt, um ein Stauben des Materials zu verhindern. Nachdem das System hoch-evakuiert und das Ventil zur Stockapparatur geschlossen war, wurde der Kolben langsam im Luftbad einer Blechdose erhitzt. Ein Thermometer, in Höhe des Kolbens angebracht, erlaubte die Temperatur des Bades abzulesen. Die Ausfrierfalle wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Ein Manometer zeigte den im System herrschenden Druck an. Folgende Tabelle gibt Auskunft über den zeitlichen Ablauf der thermischen Behandlung:

Uhrzeit	t_a ($^\circ\text{C}$)	Durck (mm)	Bemerkungen
16. 00	50	0	Material staubt
16. 15	105	0	" "
16. 20	140	0	" "
16. 23	180	0	" " , Kondensatring in der Falle
16. 27	205	0	Material staubt immer noch

Uhrzeit	$t_a (^{\circ}\text{C})$	Druck (mm)	Bemerkungen
16.29	220	1	Material staubt
16.31	235	2	" "
16.34	243	2	" "
16.36	258	4	" "
16.38	264	5	" "
16.41	270	6	Die Farbe des Materials wird langsam dunkler.
16.44	310	7	-
16.46	320	7	-
16.49	335	9	-
16.54	360	10	-
17.10	360	11	-
17.20	365	14	Farbe des Materials geht langsam in braun über.
17.30	400	15	Material staubt immer noch etwas
17.35	-	18	Der Kolben wird über der freien Flamme eines Bunsenbrenners weiter erhitzt
17.50	-	20	Material wird dunkel-braun
18.10	-	22	Material auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten erscheint es dunkel-braun bis schwarz gefärbt.

Damit wurde der Versuch abgebrochen. Das Kondensat in der Falle wurde zur Dampfdruckbestimmung in das Dampfdruckröhrchen der Stockapparatur überführt. Das Kondensat verdampfte bei Zimmertemperatur nicht vollständig, sondern blieb zum Teil als Tröpfchen am Boden des Röhrchens. Es handelte sich also nicht um SiH_4 . — 0° -Tension: 41 mm; sie liess auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ schliessen. Danach wurde das Kondensat in ein Kölbchen überführt und von der Apparatur abgenommen. Es löste sich in H_2O ohne Hydrolyse. Cl' liess sich nicht nachweisen. Demnach handelte es sich um $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, das offenbar noch an der Oberfläche des Si-Graphits adsorbiert war.

So liess auch der entwickelte Wasserstoff nicht auf eine H-Besetzung schliessen, da er vermutlich durch thermische Zersetzung des an der Oberfläche des Si haftenden Lösungsmittels entstanden war.

Ergebnis:

Einwaage Si-Graphit: 193.6mg,

Auswaage : 169.9 mg,

daraus Glühverlust: 23.7 mg, das sind 12.2% der Einwaage.

Trotz lange anhaltenden Abziehens des Lösungsmittels im Hochvakuum bei Temperaturen bis zu 100°C nach Versuch 13 befand sich also immer noch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ an der Oberfläche des Si-Graphits adsorbiert.

Das Material war nach der thermischen Behandlung in einen dunkelbraun bis schwarz gefärbten Körper übergegangen. Dieses Produkt zeigte keinerlei Reaktion mit H_2O . Ebenfalls entwickelte sich kein H_2 mehr bei der Behandlung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Nur von NaOH wurde das Material unter H_2 -Entwicklung angegriffen. Der Si-Graphit war somit in gewöhnliches Si (Si-Diamant) übergegangen. Zum Unterschied von den Verhältnissen beim Kohlenstoff ist also beim Silicium – erwartungsgemäss – die Diamant-Form die stabilere.

Versuch 15: Hydrolyse von CaCl_2 -freiem Si-Graphit.

Apparatur: gemäss Abb. 14.

Ausgangsmaterial: Si-Graphit, hergestellt nach Versuch 4, isoliert nach Versuch 13; aufbewahrt: 4 Tage.

Versuchsführung:

Si-Graphit wurde im Kolben eingewogen und an die Apparatur angesetzt. Das System wurde hochevakuiert und über den Tropftrichter 30 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2:1) zusammen mit 12 ml $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ konz. hinzugefügt.

Bedingungen: Rühren, Zimmertemperatur, Vakuum.

Unter lebhaftem Stauben und Aufbrausen färbte sich das Material sofort grau. Es bildete sich $\text{Si}(\text{OH})_4$, das durch die noch vorhandenen Beimengungen des CaSi_2 grau gefärbt war.

Nach 6 Stunden war alles Material total zerfallen und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten. Nach 15 Stunden wurde die Hydrolyse abgebrochen.

Ergebnis:

Einwaage Si-Graphit: 230.7 mg, das entspricht 202.5 mg, bezogen auf das geglühte Material (Versuch 14).

Gemessen H_2 : 237.3 mm; $v_t = 681.7$ ml; $T = 296.2^{\circ}\text{K}$. $v_0 = 196.2$ ml.

Dieser H_2 -Menge entspricht ein Gehalt an Si-Graphit von 60.6%. Vermutlich war schon teilweise Oxydation des Materials vorausgegangen, d. h. eine Zunahme der OH-Besetzung des Produkts.

Dafür spricht ein weiteres Ergebnis, bei dem das Material 2 Tage weniger lang aufbewahrt worden war. Der Gehalt an Si-Graphit lag etwas höher:

Einwaage Si-Graphit: 342.4 mg, das entspricht 300.6 mg, bezogen auf das geglühte Material (Versuch 14).

Gemessen H_2 : $p_t = 358.2$ mm; $v_t = 689.8$ ml. $T = 296.8^{\circ}\text{K}$. $v_0 = 298.8$ ml.

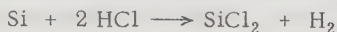
Diese H_2 -Menge entspricht einem Gehalt an Si-Graphit von 62.3%.

Zusammenfassung

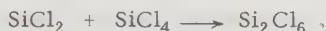
Teil A :

Über den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Silicium mit Chlorwasserstoff

1.) Die Frage des Verhaltens von gewöhnlichem Si gegenüber HCl wird auf Grund der Literaturangaben erörtert.
2.) Das intermediäre Auftreten von SiCl_2 bei dieser Behandlung von Si mit HCl.



wird dadurch bewiesen, dass HCl zu HSiCl_3 und SiCl_4 zu Si_2Cl_6 angelagert werden kann:



Vorschriften zur Darstellung von HSiCl_3 und Si_2Cl_6 werden angegeben.

3.) Das Auftreten von SiCl_4 und Si_2Cl_6 als Nebenprodukte der Umsetzung von gewöhnlichem Si mit HCl wird durch Disproportionierung von SiCl_2 ($2 \text{SiCl}_2 \longrightarrow \text{Si} + \text{SiCl}_4$) und durch Dehydrierung von HSiCl_3 zu SiCl_3 und Dimerisierung des letzteren zu Si_2Cl_6 erklärt.
4.) Es wird festgestellt, dass das $\text{HSiCl}_3/\text{SiCl}_4$ -Verhältnis bei der Umsetzung von Si mit HCl nicht — wie bisher angenommen — von der Temperatur, sondern von der Reaktionsführung (Stärke der HCl Zufuhr im Verhältnis zur Reaktivität des Si, Reaktionsrohrdimensionen) abhängig ist.
5.) Die Ausbeute an HSiCl_3 kann durch geeignete Moderierungsmittel wie SiCl_4 oder Äthan, die eine Dehydrierung des HSiCl_3 verhindern, auf 100 Vol. % des Reaktionsprodukts erhöht werden.
6.) Die Funktion des Cu in blossem Kontakt mit Si bei der Umsetzung mit HCl wird erörtert.
7.) Cu in blossem Kontakt mit Si fördert die Cl-Besetzung des Si-Gitters durch HCl infolge Erleichterung der H_2 -Entwicklung. Die Reaktionstemperatur erniedrigt sich dabei bis zu 100°C .
8.) CaCl_2 wird als Katalysator für den Prozess der Ablösung von SiCl_2 -Molekülen aus dem Si-Gitter festgestellt. Der zeitliche Umsatz bei der HSiCl_3 -Darstellung kann auf diese Weise bis aufs 10fache gesteigert werden.
9.) Cu „in Bindung“ mit Si — Cu/Si auf 1050°C getempert — bewirkt eine „H-Besetzung“ des Si-Gitters bei der Behandlung mit HCl. Die H-Besetzung

erfolgt bis zur Endstufe des SiH_4 , das analog zum $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bei der Chlor-methylierung von Si erstmals als Beiprodukt der Si/HCl-Reaktion gefunden wurde. H_2SiCl_2 entsteht in einer Ausbeute bis zu 20%, $\text{H}_3\text{SiCl}/\text{SiH}_4$ von 1%.

10.) Die Rolle der Verunreinigungen des Si bei der Umsetzung mit HCl wird behandelt. Sie verhindern die ausreichende „Formierung“ des Si-Gitters mit Cu.
11.) Das Verhalten von laminarem Si „in Bindung“ mit Cu gegenüber HCl wird untersucht. Ein ausreichender Effekt der Temperung der Si/Cu-Kombinate wird in diesem Fall bereits bei 580°C erreicht. Es werden fast dieselben Ausbeuten an H_2SiCl_2 erzielt wie bei den entsprechenden, bei 1050°C getemperten Kombinate des gewöhnlichen Si. Die Reaktionstemperaturen der Umsetzung mit HCl liegen beim laminaren Si um $50-80^\circ\text{C}$ tiefer als beim gewöhnlichen Si.
12.) Ist das von der Herstellung des laminaren Si aus CaSi_2 und HCl her enthaltene CaCl_2 zugegen, so wird die Bildung von Si_2Cl_6 befördert, wenn man bei 200°C und darunter arbeitet.
13.) Es wird eine Vorschrift zur Gewinnung von $\text{H}_2\text{SiCl}_2/\text{HSiCl}_3$ -Gemischen angegeben.
14.) Die Umsetzung von CH_3Cl mit laminarem Si in Bindung mit Cu wird unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Es wird derselbe Reaktionsmechanismus wie bei der Umsetzung von Si/Cu mit HCl bestätigt.
15.) Die Umsetzung kann so geführt werden, dass kein SiCl_4 als Beiprodukt auftritt.
16.) Zugabe von HCl zu CH_3Cl führt bei der Einwirkung auf Si erwartungsgemäss zur bevorzugten Bildung von CH_3SiCl_3 infolge Anlagerung von CH_3Cl an das aus Si und HCl gebildete SiCl_2 .
17.) Es wird eine Stockapparatur beschrieben, die eine einwandfreie Handhabung und Analyse der Chlor- und Methylchlor-silane erlaubt.
18.) Es wird eine Methode der „isothermen Destillation auf Rückstand“ zur Aufarbeitung von Chlor- und Methylchlor-silan-Gemischen angegeben.

Teil B:

Über eine Graphit-Modifikation des Siliciums

1.) Das Verhalten von CaSi_2 gegenüber HCl wird auf Grund der Literaturangaben erörtert. Es wird dabei festgestellt, dass sich CaSi_2 wie eine intermetallische Verbindung aus Ca und Si verhält, in der jeder Bestandteil für sich allein reagiert.
2.) Durch Herauslösen des Ca aus CaSi_2 mit HCl in flüssigen Reaktionsmedien wird erstmals eine Graphit-Modifikation des Siliciums („Si-Graphit“) in Form goldbrauner Blättchen dargestellt:



die sich durch Extrahieren des CaCl_2 mittels Alkohol vom gleichzeitig gebildeten Calciumchlorid abtrennen lassen.

3.) Die in der Literatur beschriebene Bildung von Siloxen aus CaSi_2 und $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ wird geklärt, indem der in erster Stufe aus CaSi_2 und HCl gebildete Si-Graphit H_2O zu siloxen-ähnlichen Verbindungen anlagert. Damit ist die Reaktion des CaSi_2 mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ in die zu fordernden 2 Stufen, die Bildung von Si und die anschliessende Anlagerung von H_2O an das Si , zerlegt.
4.) Das chemische Verhalten des Si-Graphits wird untersucht. Anlagerung von H_2O geschieht nur unter dem katalytischen Einfluss von HCl oder O_2 . Desgleichen wird NH_3 nur bei Anwesenheit von NH_4Cl oder O_2 zu siloxen-analogem Silazen angelagert. $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Behandlung führt zu $\text{Si}(\text{OH})_4$.
5.) Es wird die Farbigkeit der aus Si-Graphit und H_2O und aus CaSi_2 und $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ entstehenden Umsetzungsprodukte erörtert.
6.) Es wird eine geeignete apparative Anordnung zur Darstellung und anschliessenden Analyse von Si-Graphit beschrieben.
7.) Eine Gassammelpumpe wird beschrieben, die es erlaubt, bis zu einem Druck von 1 Atm. grössere Mengen H_2 zu messen.

Literaturverzeichnis

1.) J. v. Bonin, Diplomarbeit, München (1958).
2.) H. Kautsky u. L. Haase, Z. f. Naturf. 8b, 45 (1953).
3.) H. Buff u. F. Wöhler, A. 103, 218 (1857).
4.) C. Friedel u. A. Ladenburg, A. 143, 188 (1867).
5.) Cl. Winkler, Ber. 19, 210 (1886).
6.) L. M. Dennis u. H. L. Hunter, J. Am. Chem. Soc. 51, 1151 (1929).
7.) H. Schäfer u. J. Nickel, Z. f. anorg. Chem. 274, 250 (1953).
8.) K. Hertwig u. E. Wiberg, Z. f. Naturf. 6b, 336 (1951).
9.) W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Am. Chem. Soc. 54, 583 (1932).
10.) R. Müller, Chem. Techn. 2, 7 (1950).
11.) G. H. Wagner, USP. 2. 499. 009 (1947/1949); C. A. 1950, 4644 d.
12.) W. J. Patnode, USP. 2. 380. 997 (1951/45).
13.) Ch. Combes, C. r. 122, 531 (1896).
14.) O. Ruff u. K. Albert, Ber. 38, 2231 (1905).
15.) A. Stock u. F. Zeidler, Ber. 56, 986 (1923).
16.) H. S. Booth u. W. D. Stillwell, J. Am. Chem. Soc. 56, 1529 (1934).
17.) N. P. Tucker, J. Iron Steel Inst. 115, 412 (1927).
18.) O. Stecher, bisher unveröffentlicht.
19.) E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 67, 963 (1945); A. P. 2. 380. 995.
20.) G. Schott u. D. Naumann, Z. f. anorg. Chem. 291, 103 (1957).
21.) F. Wöhler, A. 127, 255 (1863).
22.) H. Kautsky, Z. f. anorg. Chem. 117, 209 (1921).
23.) H. Kautsky u. Thiele, Z. f. anorg. Chem. 144, 197 (1925).
24.) H. Kautsky u. G. Herzberg, Z. f. anorg. Chem. 147, 81 (1925).
25.) H. Kautsky, Kolloid-Z. 102, 1 (1943).
26.) W. Hempel u. v. Haasy, Z. f. anorg. Chem. 23, 32 (1900).
27.) H. Saint Claire-Deville, C. r. 45, 163 (1857).
28.) M. Hansen, Zweistofflegierungen, Berlin (1936).
29.) Westinghouse Electric Corp., A. P. 2. 747. 971 (1956).
30.) E. Hohmann, Z. f. anorg. Chem. 257, 112 (1948).
31.) Ch. B. Jacobs, British Assoc. 1900, S. 699, referiert von Ch. S. Bradley,
Chem. News 82, 149 (1900).
32.) O. Hönigschmid, Monatsh. 30, 509 (1909).
33.) H. Moissan, Bl. Soc. chim. 29, 443 (1903).
34.) E. G. Rochow u. W. J. Patnode, A. P. 2. 380. 996 (1951/45).
35.) F. Sperr, Dissertation, München (1954).
36.) A. J. Barry u. L. De Pree, D. P. Anm. D 6425(120) (1950).
37.) A. Stock u. W. Sütterlin, Ber. 67, 408 (1934).
38.) O. Stecher, Dissertation, Karlsruhe (1939).
39.) P. Trambouze, Bl. Soc. chim. 1956, 1756.

40.) A. Denk, Diplomarbeit, München (1958).
41.) G. Urry, Z. f. angew. Chem. 70, 379 (1958).
42.) U. Wannagat u. R. Schwarz, Z. f. anorg. Chem. 277, 73 (1954).
43.) O. Stecher, bisher unveröffentlicht.
44.) J. Hine u. B. Langford, J. Am. Chem. Soc. 79, 5497 (1957)

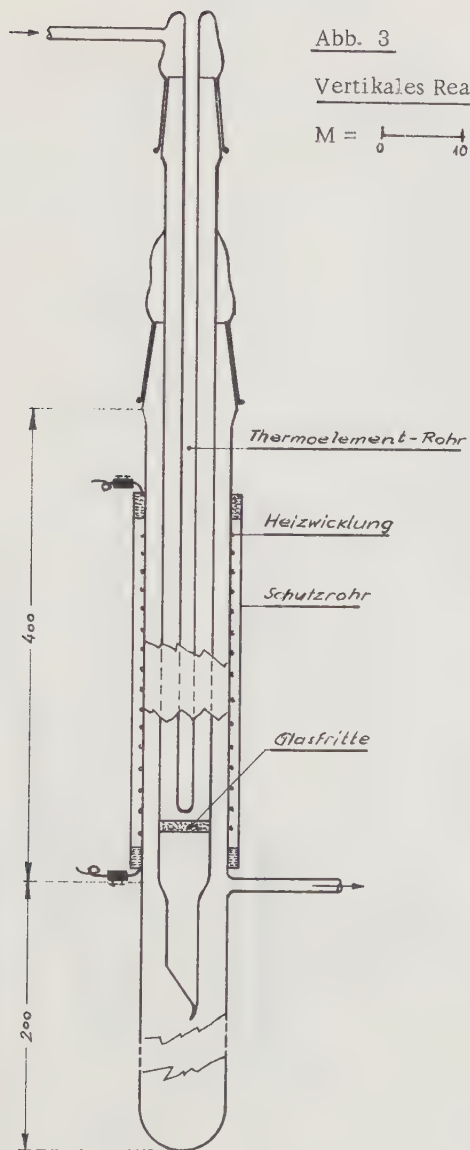


Abb. 3

Vertikales Reaktionsrohr

M = 0 40 cm

Abb. 4 Umsetzungsapparat für $\text{Si} + \text{HCl}$

(Grossquerschnitt)

Masstab:  5 cm

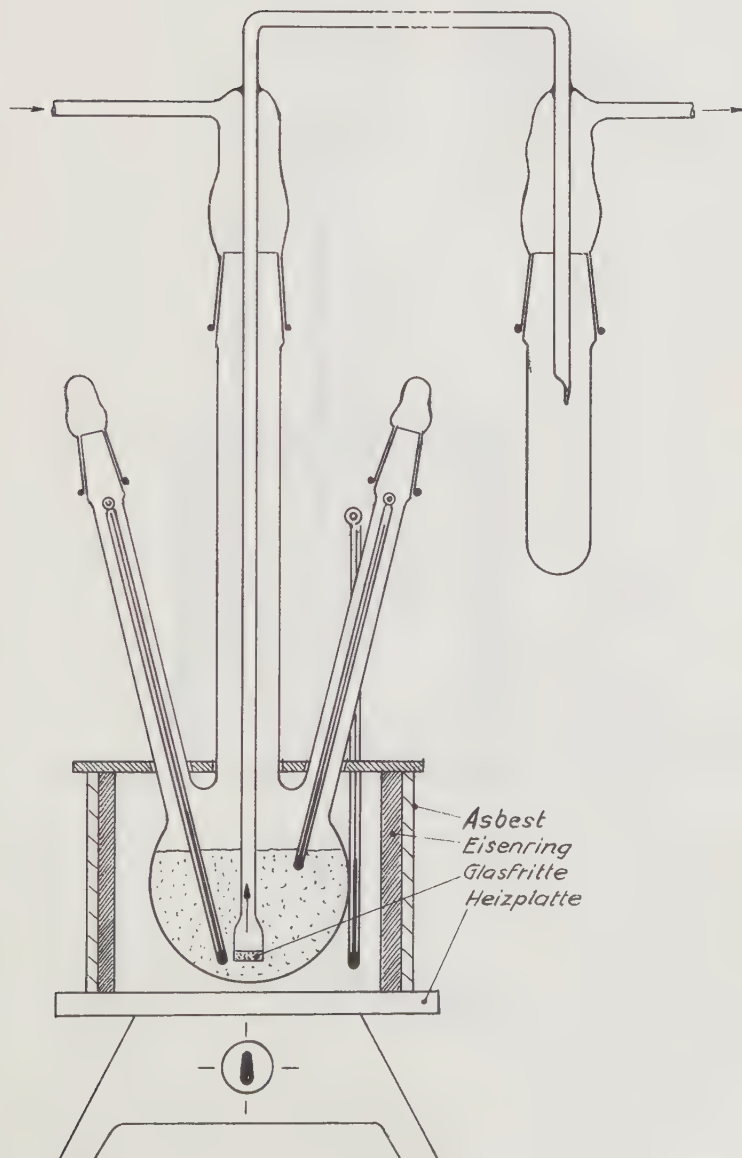


Abb. 5

Reaktionsgefäß
zur Umsetzung
 $\text{Si} + \text{HCl}$

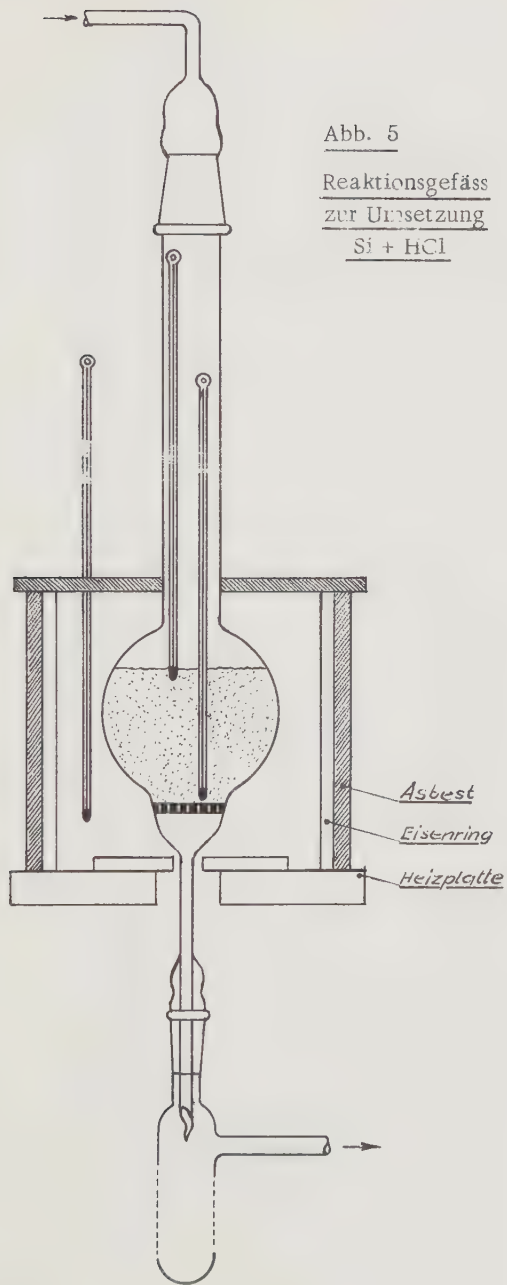


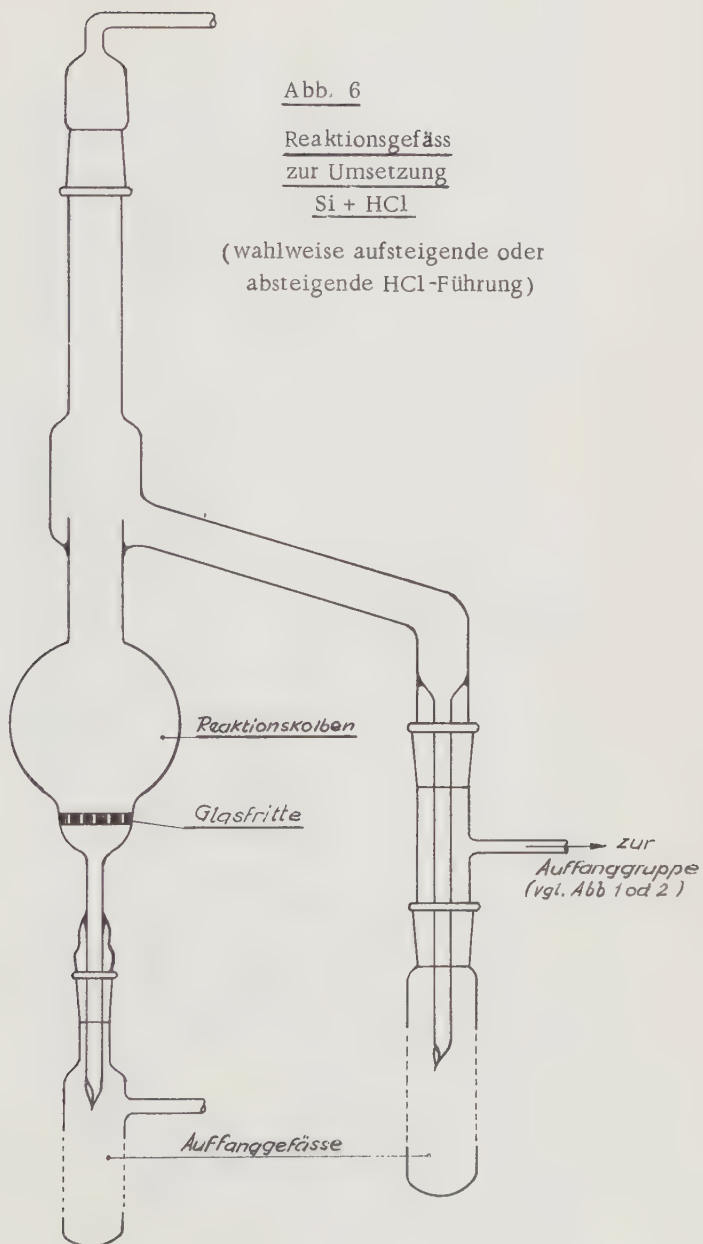
Abb. 6

Reaktionsgefäß

zur Umsetzung

$\text{Si} + \text{HCl}$

(wahlweise aufsteigende oder
absteigende HCl-Führung)



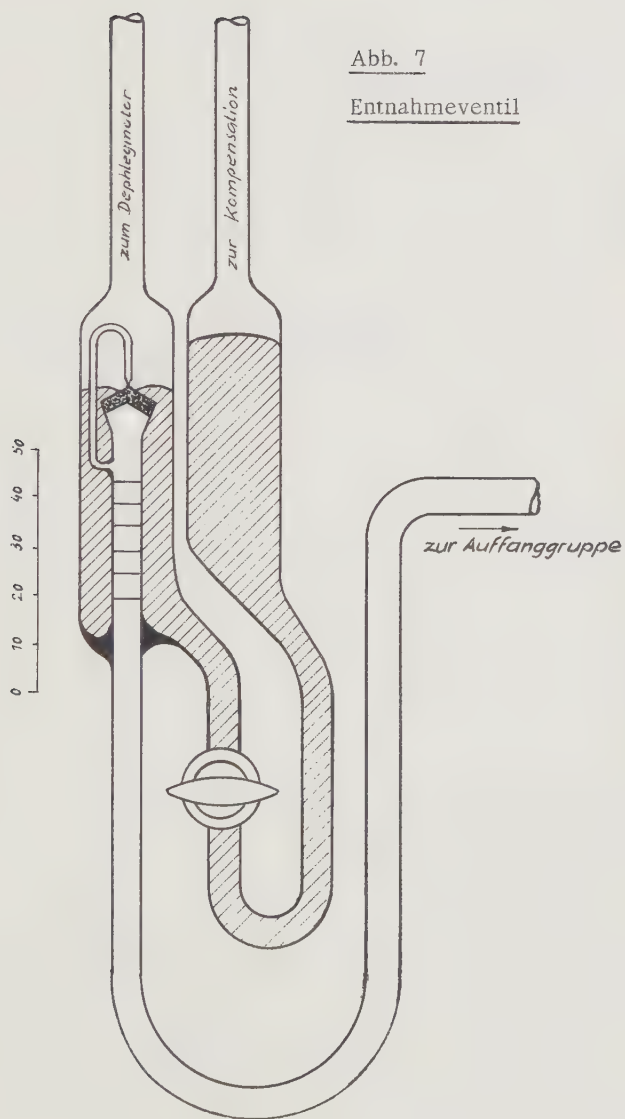


Abb. 7

Entnahmeventil

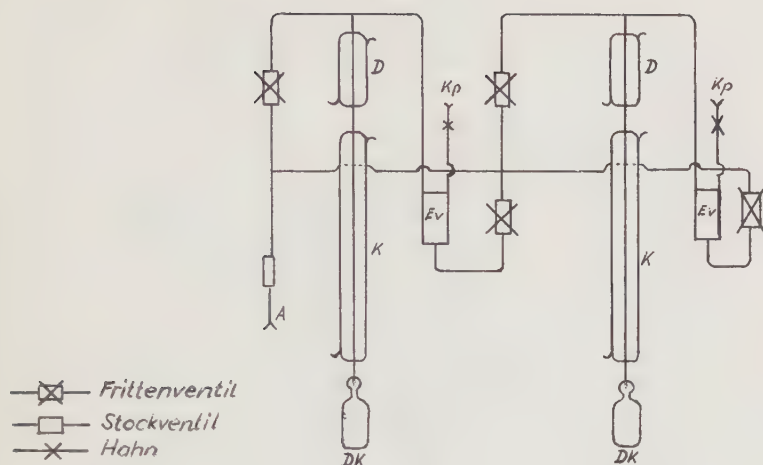


Abb. 8b Destillieranordnung

*A = Anschluß an die Stockventilapparat. D = Dephlegmator;
 K = Kolonne (60 cm) Kp = Kompensation; Ev = Entnahmevertil Abb. 7; Dk = Destillierkolben*

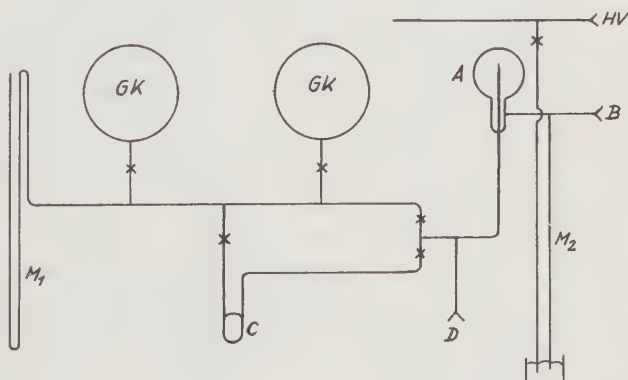


Abb. 8c Kompensationsanlage

GK = Gaskolben
 Hv = Hochvakuumleitung
 A = Ausgleichkolben
 B = Anschluß-Entnahmevertil
 C = Ausfrierfalle
 M₁ = U-Manometer
 M₂ = Manometer
 D = Anschluß zur Stockventilapp.
 Abb. 8
 — = Hahn

Abb. 8 d Reaktionsgefäß

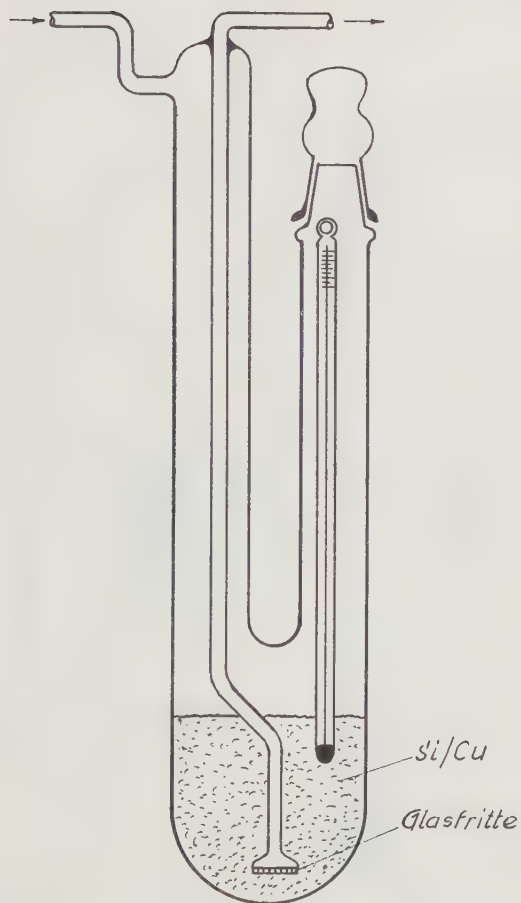
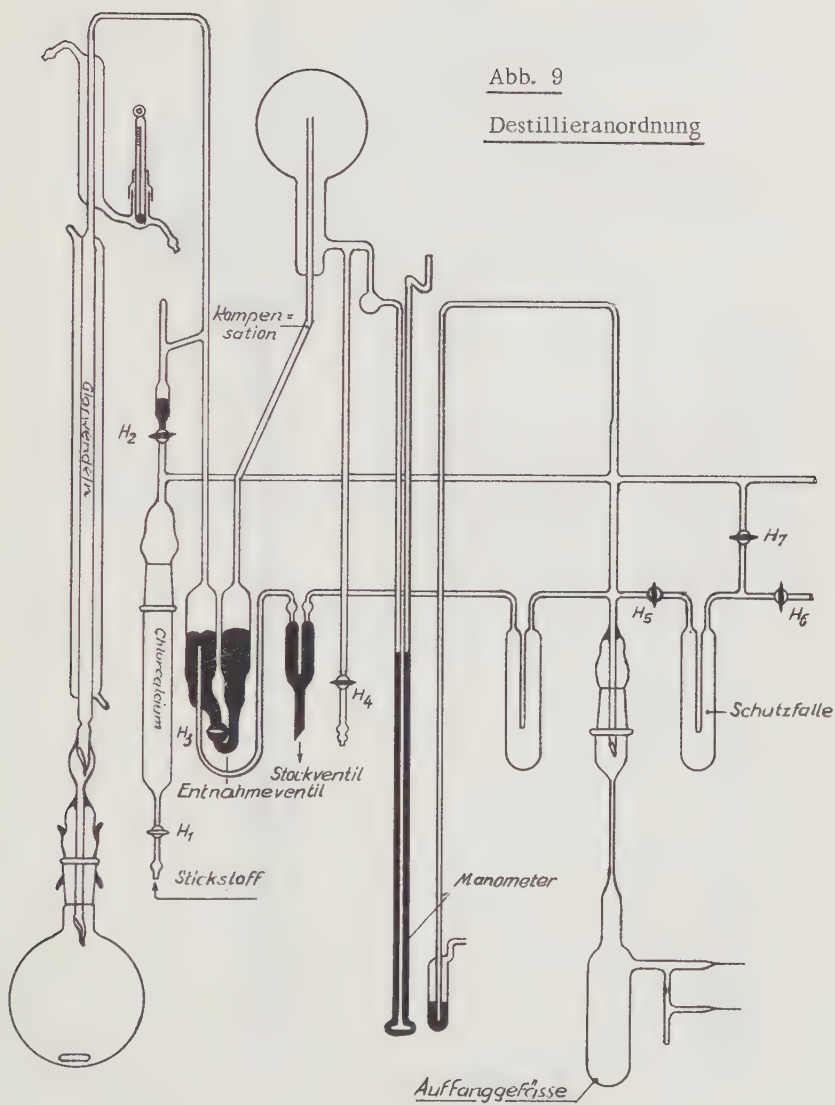


Abb. 9

Destillieranordnung



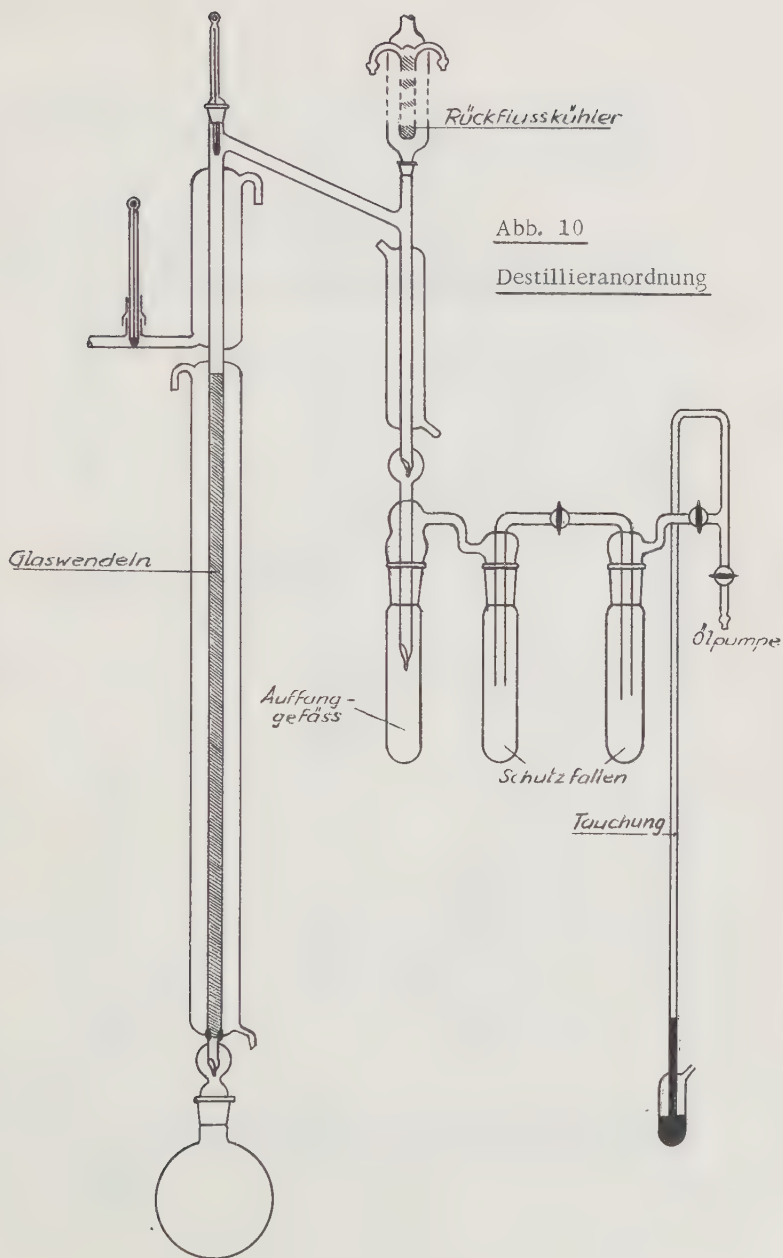


Abb. 11 Anordnung zur isothermen Destillation von Si_2 -Verbindungen

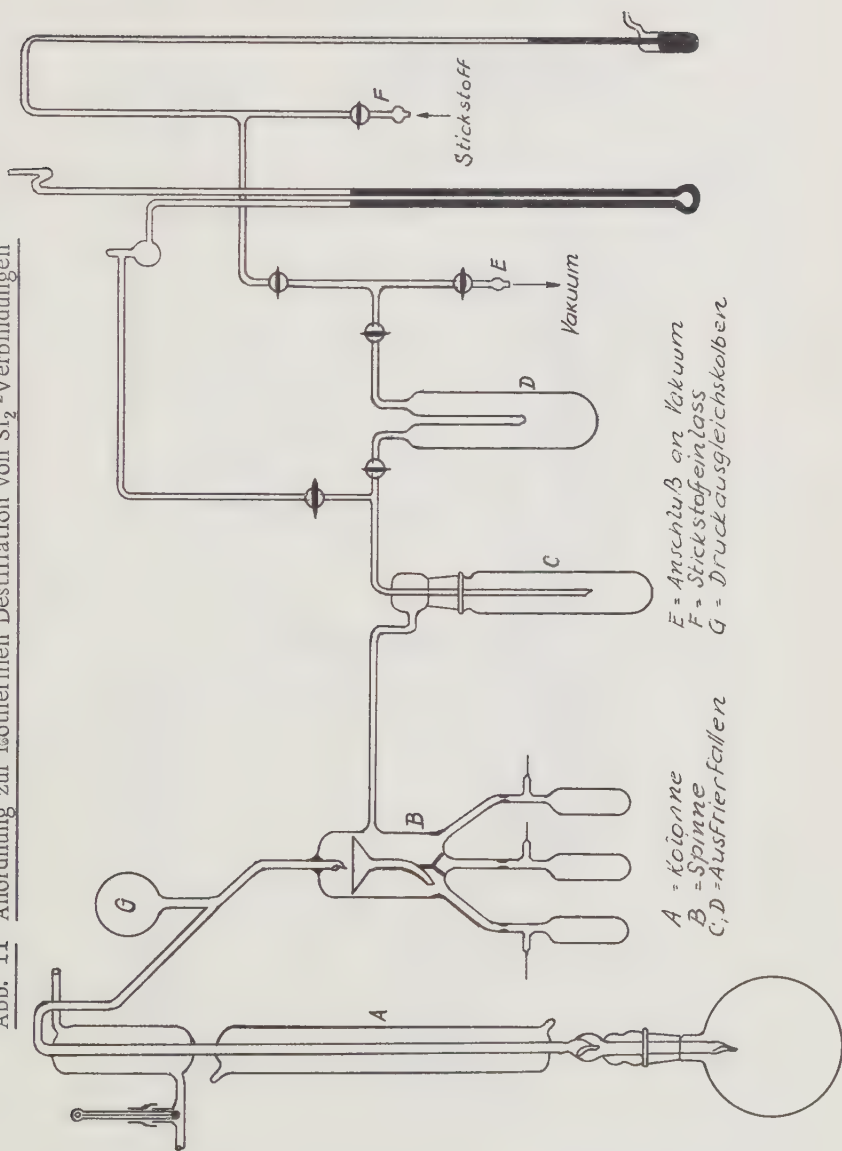
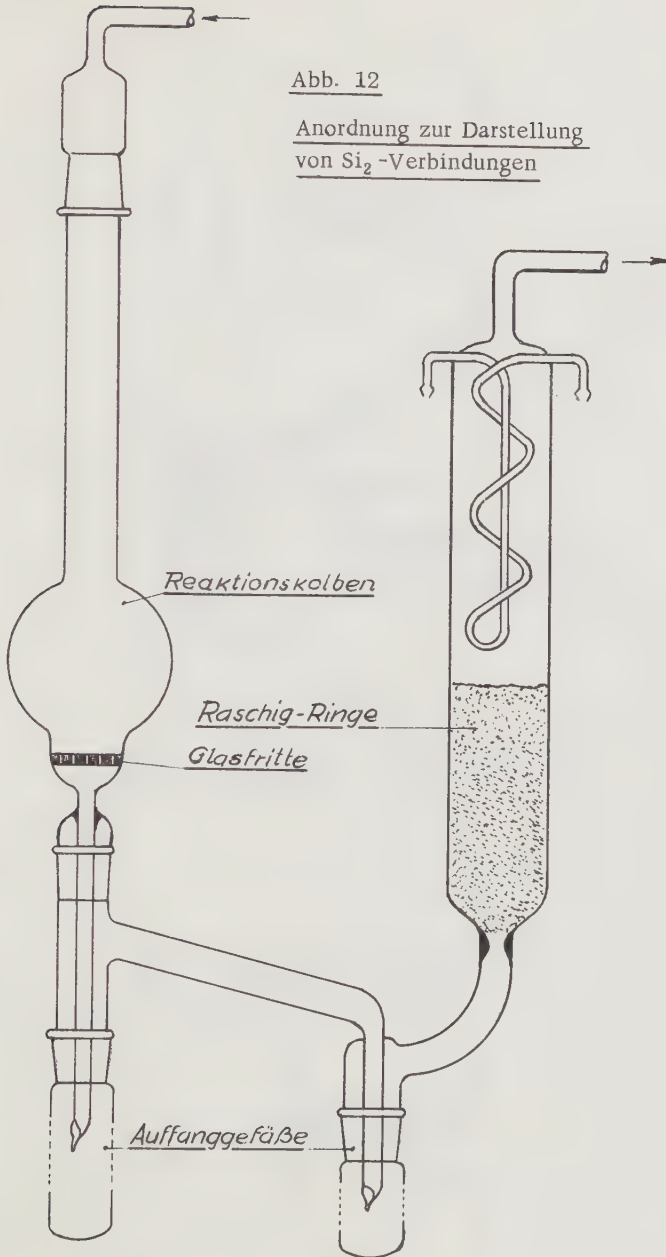


Abb. 12

Anordnung zur Darstellung
von Si_2 -Verbindungen



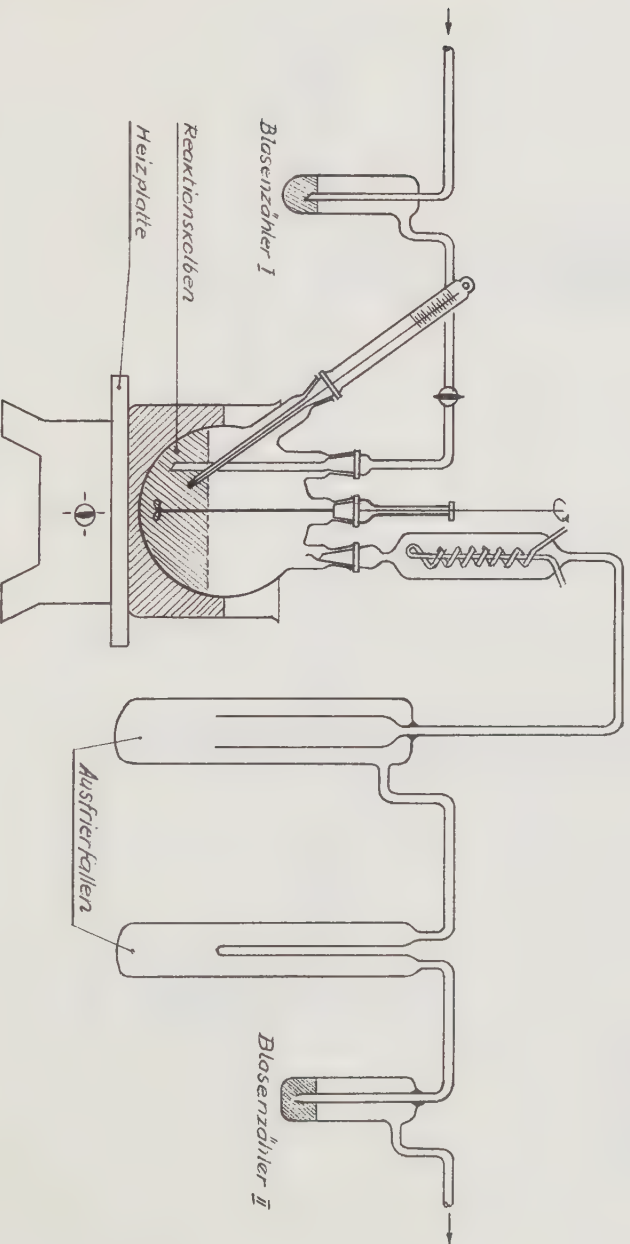


Abb. 13 Versuchsanordnung zur Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in verschiedenen Reaktionsmedien

Abb. 14 Hydrolyseapparat

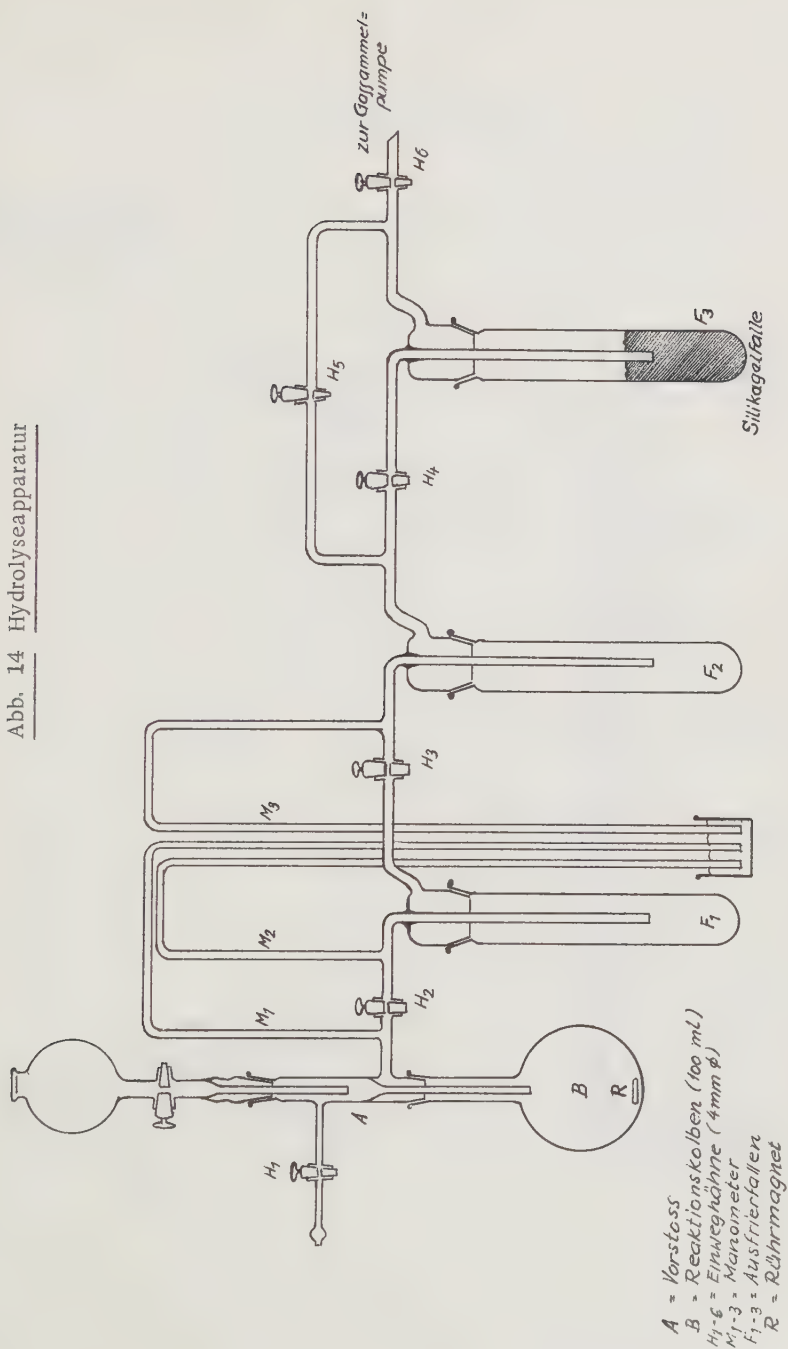


Abb. 15 Gassammelpumpe

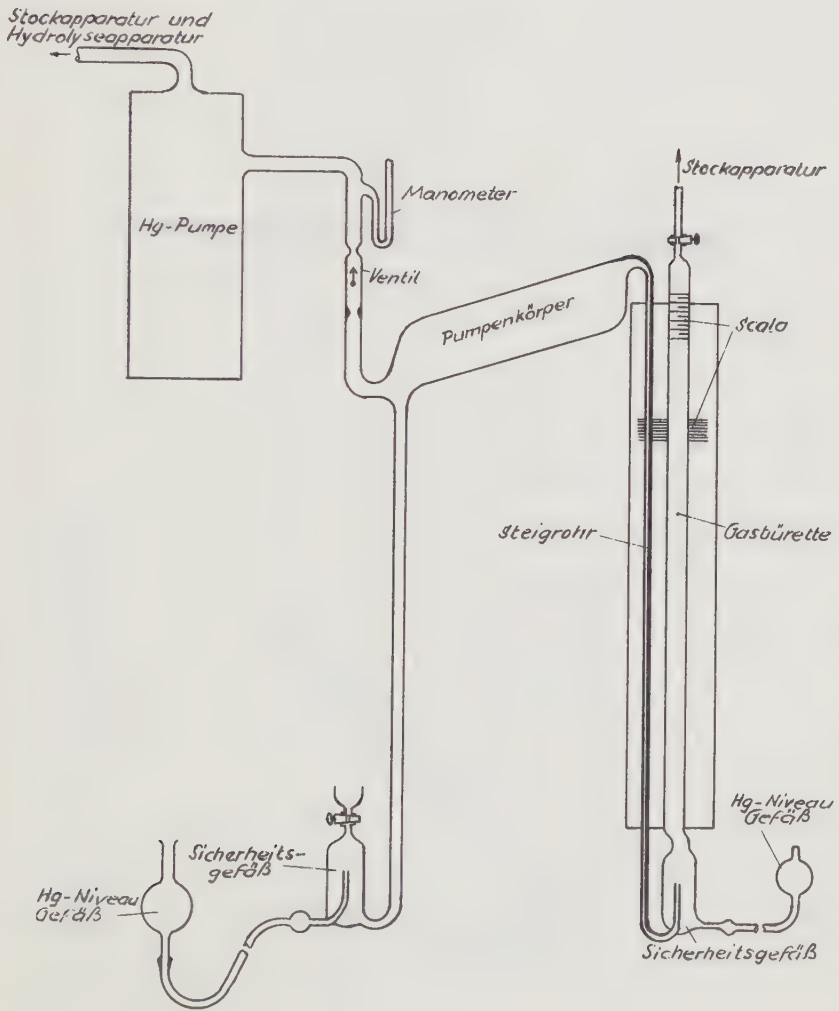


Abb. 16 Anordnung zur thermischen Zersetzung

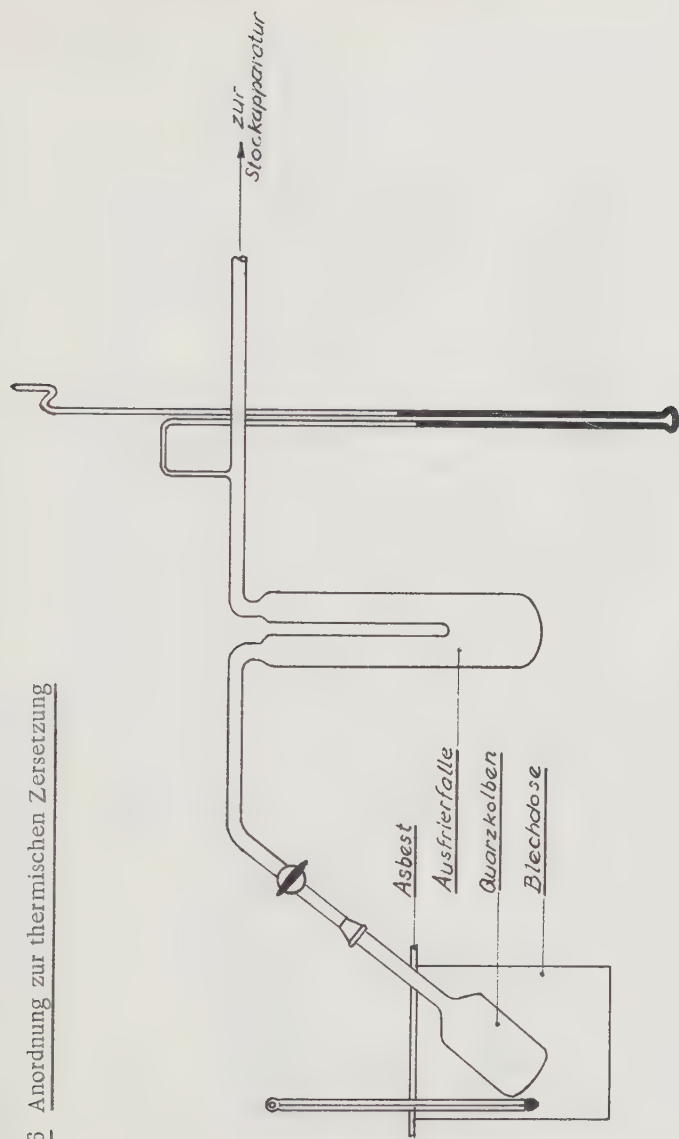
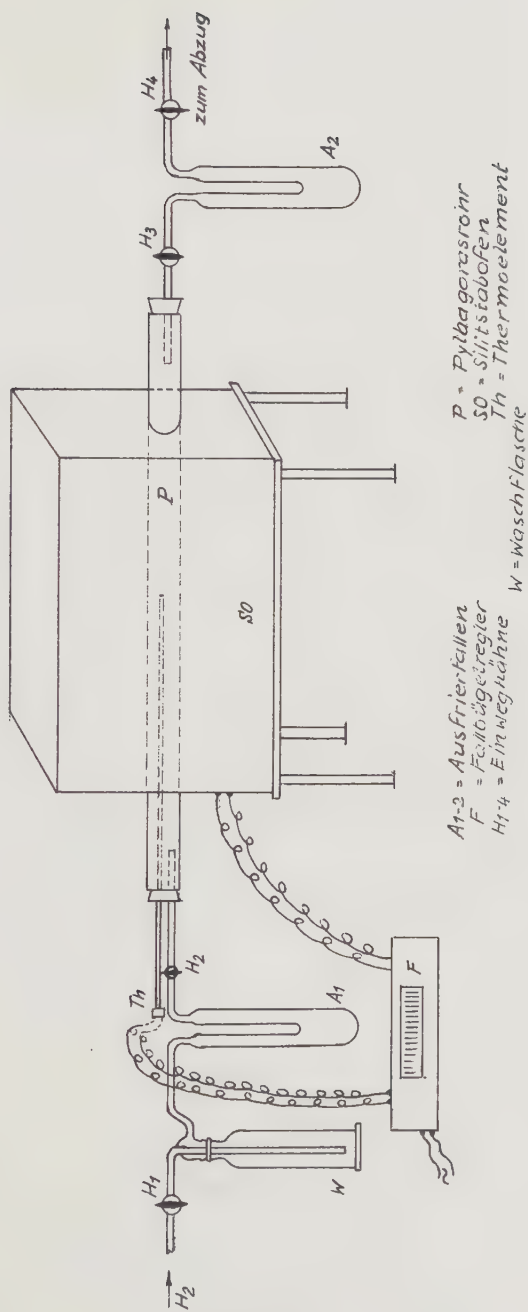


Abb. 17 Anordnung zur Herstellung von Si/Cu-Kombinaten



Lebenslauf

In Neustettin/Pommern bin ich am 22. März 1929 als Sohn des Landwirts Tessmar von Bonin und seiner Frau Mechthild, geb. v. Raven geboren. In Vangerow/Kreis Neustettin, dem Gut meiner Eltern, besuchte ich die Volksschule. Ab 1938 besuchte ich in Bad Doberan/Mecklenburg und zuletzt in Neustettin die Oberschule. Im Januar 1945 mußten wir Pommern verlassen und flohen nach Bad Doberan, der Heimat meiner Mutter. Von dort aus setzte ich mich allein weiter nach Holstein ab, wo ich zunächst im Kreis Eutin Landwirtschaft lernte. Die Lehre schloss mit der Kammerprüfung im Frühjahr 1947.

Auf Grund eines Stipendiums war es mir möglich, sodann in der Zeit von 1947 bis 1950 das Abitur an der staatlichen Oberschule in Bad St. Peter-Ording nachzuholen. Im Frühjahr 1950 trat ich in das ev. Studienwerk-Haus Villigstein, welches mir durch Stipendien das Studium der Chemie ermöglichte. Ich studierte zunächst 3 Semester - Mathematik, Physik, Chemie - an der Universität Mainz. 1952 siedelte ich nach München über und studierte Chemie an der Universität. 1954 legte ich das Vordiplom in Chemie und 1956 das Diplomchemikerhauptexamen ab. Seit September 1956 durfte ich unter Leitung von Prof. Dr. E. Wiberg mein Studium mit der Ausführung einer Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation abschliessen.

